Massenspektrometrische Untersuchungen zur Sauerstoffentwicklung an Platinelektroden

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Reiner Brühl
aus Berlin

1975

Massenspektrometrische Untersuchungen zur Sauerstoffentwicklung an Platinelektroden

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Reiner Brühl

aus Berlin

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof. Dr. J. W. Schultze
2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Hirschwald

Tag der mündlichen Prüfung: 10.7.1975

Die vorliegende Arbeit wurde am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem und am Institut für physikalische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Anleitung von Professor Dr. K. J. Vetter durchgeführt.

Für viele Anregungen und klärende Diskussionen bin ich Herrn Professor Dr. K. J. Vetter zu tiefem Dank verpflichtet.

Nach dem plötzlichen und viel zu frühen Tod meines verehrten Lehrers, Professor Dr. K. J. Vetter, im Dezember 1974 wurde die Arbeit unter der Betreuung von Herrn Professor Dr. J. W. Schultze zu Ende geführt. Für die schnelle und bereitwillige Übernahme der mit dem Abschluß der Arbeit verbundenen Verpflichtungen, für seine Diskussionsbereitschaft und zahlreiche Hinweise bei der Fertigstellung der Arbeit, bin ich Herrn Prof. Dr. J. W. Schultze zu besonderem Dank verpflichtet.

Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Dr. S. Stucki, der während vieler Diskussionen dazu beigetragen hat, daß verschiedene zunächst unklare Ergebnisse der Arbeit gedeutet werden konnten. Frau C. Lober danke ich für ihre Hilfe bei der Durchführung einiger Meßreihen und das mühevolle Auswerten zahlloser Versuchsergebnisse, sowie für die Anfertigung der Abbildungen.

Nicht zuletzt gilt mein Dank Herrn Professor Dr. H. Gerischer, der die experimentellen Arbeiten im Fritz-Haber-Institut durch Bereitstellung von Arbeitsraum und -material ermöglichte.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	1
1.1. Kurzer Überblick über die Sauerstoffentwicklung an Platinelektroden	1
1.2. Problemstellung	3
1.3. Bisher erfolgte Untersuchungen	4
2. Theoretische Grundlagen zu den Untersuchungen	7
2.1. Untersuchungsmethoden	7
2.2. Berechnungen zur Sauerstoffentwicklung an markierten Sauerstoffdeckschichten	8
2.3. Untersuchungen von Sauerstoffdeckschichten mit Hilfe der Isotopenmarkierung	15
2.4. Ladekurven zur Bestimmung der Oberfläche und des Bedeckungsgrades der Elektroden	18
2.5. Fotografische Aufnahmen der Sauerstoffentwicklung an Platinelektroden	21
3. Experimenteller Teil	22
3.1. Elektroden	22
3.2. Elektrolyt	24
3.3. Meßzelle	25
3.4. Massenspektrometrische Analyse	27
4. Experimentelle Durchführung und Meßergebnisse	33
4.1. Untersuchung des an einer markierten Elektrode entwickelten Sauerstoffs	33
4.2. Untersuchung von Sauerstoffdeckschichten, die in markiertem Elektrolyten polarisiert worden sind	35
4.3. In situ-Beobachtungen bei der O_2-Entwicklung an Platinelektroden	37
5. Diskussion der Meßergebnisse	47
6. Zusammenfassung	61
7. Literaturverzeichnis	62

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546521_0015

1. EINLEITUNG

1.1. Kurzer Überblick über die Sauerstoffentwicklung an Pt-Elektroden

Obwohl in den letzten 50 Jahren eine große Zahl wissenschaftlicher Arbeiten über den Auf- und Abbau von Sauerstoffdeckschichten auf Edelmetallelektroden, sowie über deren Beteiligung am Mechanismus der Sauerstoffentwicklung veröffentlicht wurde, konnten die an der Elektrode stattfindenden Vorgänge bis heute nur zu einem kleinen Teil aufgeklärt werden.

Ausführliche Darstellungen über die auf dem Gebiet der Sauerstoffelektrode gewonnenen Erkenntnisse sind von Vetter[1], Hoare[2], Young[3] und Gilman[4] gegeben worden. Es sollen daher an dieser Stelle, neben einem sehr kurzen Überblick, nur diejenigen Punkte erwähnt werden, die für die vorliegende Arbeit, die sich ausschließlich mit Messungen an Platinelektroden in saurer Lösung beschäftigt, von besonderer Bedeutung sind.

Wie aus zahlreichen Untersuchungen allgemein bekannt ist, wird bei der anodischen Polarisation einer Platinelektrode, vor der Abscheidung von gasförmigem Sauerstoff, eine nur wenige Atomlagen dicke, sauerstoffhaltige Deckschicht ausgebildet, über deren Natur in der Literatur recht unterschiedliche Ansichten vertreten werden.

Wurde früher überwiegend von einer Chemisorptions- bzw. Dermasorptionsschicht[2,5-14] gesprochen, so hat sich heute ganz allgemein die Auffassung durchgesetzt, daß es sich bei der Sauerstoffdeckschicht um eine Oxidschicht mit PtO-Stöchiometrie handelt[8,15-22].
Erst nachdem sich auf der Elektrodenoberfläche eine mindestens monomolekulare Sauerstoffdeckschicht ausgebildet hat, beginnt bei einem Potential von ca. 1,6 V, das weit über dem theoretisch berechneten Normalpotential von ε_o = 1,23 V bei 25° C liegt, die Sauerstoffentwicklung.

Parallel zur Sauerstoffentwicklung findet ein allerdings sehr langsamer weiterer Deckschichtaufbau statt. Selbst bei sehr lange andauernder Polarisation über viele Stunden bis zu

mehreren Tagen wird kein stationärer Bedeckungsgrad erreicht[5].

Die bei der anodischen Sauerstoffentwicklung an Edelmetallelektroden ablaufenden Bruttoreaktionsvorgänge lassen sich in saurer Lösung mit

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad (1)$$

und in alkalischer Lösung mit

$$4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^- \qquad (2)$$

beschreiben.

Wird anschließend an die anodische Sauerstoffentwicklung eine kathodische Polarisation der Elektrode durchgeführt, so wird unterhalb von 1,0 V die Sauerstoffdeckschicht wieder abgebaut. Nach Umladung der Doppelschicht und Ausbildung einer monoatomaren Wasserstoffadsorptionsschicht findet die Entwicklung von gasförmigem Wasserstoff statt, die im Gegensatz zur Entwicklung von Sauerstoff praktisch ungehemmt abläuft.

Über den Mechanismus der Sauerstoffentwicklung sind an Hand von experimentellen Ergebnissen verschiedene Theorien entwikkelt worden.

Als erster Schritt erfolgt die Bildung der Sauerstoffdeckschicht, z. B. in einer Reaktion der Art

$$Pt + OH^- \rightarrow Pt\text{-}OH + e^- \qquad (3)$$

$$Pt\text{-}OH \rightarrow Pt\text{-}O + H^+ + e^- \qquad (4)$$

Je nachdem, ob die Sauerstoffdeckschicht, beschrieben als Pt-O, am Mechanismus teil hat oder nicht, lassen sich grundlegend verschiedene Mechanismen diskutieren, wobei der sich auf der Elektrode befindenden Sauerstoffdeckschicht eine Schlüsselrolle zukommt:

A) Die Sauerstoffdeckschicht dient nur als Ladungsüberträger für die Durchtrittsreaktion. Der an die Elektrode gelangende Sauerstoff wird entladen und als gasförmiger Sauerstoff abgegeben:

$$2OH^- \rightarrow O_2 + 2H^+ + 4e^- \qquad (5)$$

B) Sauerstoff wird an der Elektrode entladen und bildet zusammen mit jeweils einem Deckschichtsauerstoffatom molekularen Sauerstoff:

$$Pt\text{-}O + OH^- \rightarrow Pt\text{-}O\text{-}OH + e^- \quad (6a)$$

$$Pt\text{-}O\text{-}OH \rightarrow Pt + O_2 + H^+ + e^- \quad (6b)$$

Anschließend wird die Deckschicht wieder neu gebildet.

C) Beide Sauerstoffatome werden in der Art einer chemischen Zerfallsreaktion direkt aus der Elektrodendeckschicht abgeschieden:

$$2Pt\text{-}O \rightarrow 2Pt + O_2 \quad (7)$$

Die bei dieser Reaktion frei gewordenen Platinatome werden in einer nachfolgenden Reaktion analog (3) und (4) wieder mit jeweils einem Sauerstoffatom belegt.
Untersuchungen darüber, nach welchem der 3 skizzierten Reaktionswege die anodische Entwicklung von molekularem Sauerstoff abläuft, konnten bisher noch keine endgültige Klarheit bringen.

1.2. Problemstellung

Da eine Aussage über den Mechanismus der Sauerstoffentwicklung an Platinelektroden nur dann sinnvoll ist, wenn geklärt ist, ob und gegebenenfalls in welcher Weise die Sauerstoffdeckschicht an dem Reaktionsablauf beteiligt ist, soll die vorliegende Arbeit ein Versuch sein, die anstehenden Probleme mit Hilfe der Methode der Isotopenmarkierung zu klären.

Da es nahezu unmöglich ist, die auf einer glatten Platinoberfläche sich befindenden Sauerstoffmengen in ihrer Isotopenzusammensetzung quantitativ zu erfassen, wurden bei fast allen Untersuchungen platinierte Platinelektroden verwendet, die einen um den Faktor 200 bis 2000 größere Oberfläche besitzen.

Es wird angenommen, daß sich die elektrochemischen Eigenschaften der platinierten Platinelektrode unter zugrunde legen eines entsprechenden Rauhigkeitsfaktors auf die glatte Platinelektrode übertragen lassen.

1.3. Bisher erfolgte Untersuchungen

Obwohl wiederholt versucht worden ist, aus elektrochemisch erhaltenen Daten eine Aussage über die Beteiligung der Sauerstoffdeckschicht am Mechanismus zu machen[8,23-26], kann eine derartige Untersuchung immer nur Indizien, niemals aber einen Beweis liefern.

Eine direkte und damit äußerst elegante Methode zur Untersuchung der anstehenden Probleme ist mit Hilfe der Isotopenmarkierung möglich. Infolge des hohen apparativen Aufwandes und der hierzu notwendigen äußerst empfindlichen Analysenmethoden sind derartige Untersuchungen mit markierten Sauerstoffdeckschichten bisher jedoch nur sehr unvollkommen gelungen.

Bedauerlicherweise scheidet der Einsatz von radioaktiven Isotopen aus, da die zur Verfügung stehenden radioaktiven Sauerstoffisotope eine Halbwertszeit von längstens 2 Minuten haben und damit für die erforderlichen, längere Zeit in Anspruch nehmenden Messungen nicht verwendet werden können.

Analytisch weniger gut nachweisbar läßt sich jedoch das stabile ^{18}O-Isotop zur Markierung verwenden. Der Nachweis der Sauerstoffisotope läßt sich dann qualitativ und quantitativ mit Hilfe eines Massenspektrometers durchführen.

Die einzigen in der Literatur beschriebenen Untersuchungen mit markierten Sauerstoffdeckschichten sind von russischen Wissenschaftlern[27-29] durchgeführt worden. So haben Rozenthal und Veselovskii[27] mehrere Platinelektroden, die, um eine möglichst große Oberfläche zu erhalten, platiniert worden waren, bei 0,9, 1,2 und 1,8 bis 1,9 V mehrere Stunden in einem mit 1,8 % $H_2{}^{18}O$ angereicherten Elektrolyten anodisch polarisiert, um auf der Elektrode eine markierte Sauerstoffdeckschicht zu erzeugen. Anschließend wurde an diesen Elektroden, nach Umsetzen in einen Elektrolyten, der nur die im natürlichen Wasser vorkommende Konzentration an $H_2{}^{18}O$ (0,2 %) enthielt, geringe Mengen Sauerstoff entwickelt, der dann massenspektrometrisch untersucht wurde.

Nur der an den bei 1,8-1,9 V polarisierten Elektroden entwik-

kelte Sauerstoff zeigte einen geringfügig höheren Gehalt an ^{18}O, als er dem aus natürlichem Wasser entwickelten entsprechen würde, womit ein Hinweis gegeben war, daß die Oxidschicht evtl. an dem Mechanismus beteiligt ist. Aufgrund der geringen Mengen des von der Oberfläche stammenden im Gas wiedergefundenen ^{18}O (ca. 10 % der vorher auf die Oberfläche aufgebrachten Menge), haben die Autoren selbst Zweifel an den erhaltenen Meßergebnissen in der Form geäußert, als sie offen ließen, ob evtl. der Deckschichtsauerstoff auch auf dem Umweg über den Elektrolyten in das Gas gelangt sein könnte.

Die Autoren nahmen an, daß ein solcher Austauschmechanismus mit dem Elektrolyten nicht stattfindet und gelangten so zu der Annahme, daß bei Potentialen von 1,8-1,9 V gebildete höhere Oxide an dem Abscheidungsmechanismus beteiligt waren.

Verbunden mit den dürftigen Angaben in o.a. Veröffentlichung läßt sich nicht mit Sicherheit ausschließen, daß wegen des noch recht geringen Auflösungsvermögens der damals verfügbaren Massenspektrometer zusätzlich zu obigen Zweifeln verschiedene Verunreinigungen mitgemessen worden waren.

Neuere Untersuchungen von Khanova, Kasatkin und Veslovskii[28,29] in 5n-Perchlorsäure scheinen die älteren Arbeiten von Rozenthal und Veslovskii aus dem Jahre 1956 zu bestätigen.

Hiernach scheint der Deckschichtsauerstoff bei einer Polarisation oberhalb von 1,7 V an der Sauerstoffentwicklung beteiligt zu sein, während bei niedrigeren Potentialen (1,5-1,6 V) keine Beteiligung der Sauerstoffdeckschicht nachgewiesen werden konnte. Außerdem fanden die Autoren, daß der Deckschicht-Sauerstoff nach einer Polarisation von 1 Minute stärker an der Sauerstoffentwicklung beteiligt ist, als nach einer Polarisation über eine Stunde.

Die Autoren interpretieren ihre Meßergebnisse so, daß die erste bis 1,45 V gebildete Oxidschicht (Bedeckungsgrad $\theta = 1$) an der O_2-Entwicklung nicht teilnimmt. Bildet man jedoch über diese Schicht hinaus eine dickere Oxidschicht aus, so beteiligt sich diese am Abscheidungsmechanismus. Die Oxidschichtbeteiligung wurde hier mit 4 bis 20 % angegeben, und es wurde angenommen, daß die O_2-Entwicklung über ein labiles Oxid der

Form Pt,PtO(O) abläuft.
Unklar bei diesen Untersuchungen ist,weshalb die Autoren mit derart hohen Säurekonzentrationen gearbeitet haben, die den ohnehin wenig an ^{18}O angereicherten Elektrolyten (2,5 - 5,2 %) noch weiter verdünnten und die Empfindlichkeit der Methode unnötig weiter verringerten. Auch wäre hier ein grundsätzlich anderer Mechanismus, der die Säureanionen in die Überlegungen mit einschließt, nicht ohne weiteres auszuschließen.

Trotz dieser aufschlußreichen Ergebnisse, die einen Mechanismus der Sauerstoffentwicklung unter Beteiligung der Sauerstoffdeckschicht wahrscheinlich machen, können weitere Arbeiten auf diesem Gebiet dazu beitragen, die bisherigen Vorstellungen zu präzisieren und evtl. zu korrigieren.

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN ZU DEN UNTERSUCHUNGEN

2.1. Untersuchungsmethoden

Die der vorliegenden Arbeit zugrunde liegenden Messungen wurden mit Hilfe der Methode der Isotopenmarkierung durchgeführt.

Bei dieser Methode wird ein Reaktionspartner, in diesem Falle z. B. die Sauerstoffdeckschicht, mit einem Isotop (^{18}O) markiert und das Reaktionsprodukt (molekularer Sauerstoff) auf seine isotope Zusammensetzung untersucht. Aus dem Anteil des im Reaktionsprodukt wiedergefundenen Isotops lassen sich Aussagen über die Kinetik und den Mechanismus der untersuchten Reaktion gewinnen.

Nimmt, wie es die zuvor beschriebenen Arbeiten zeigen, die Oxidschicht an der Sauerstoffentwicklung teil, dann wäre es wünschenswert, Kenntnisse darüber zu erlangen, ob die Sauerstoffdeckschicht als homogene Oxidschicht betrachtet werden kann, bei der alle O-Atome gleichwertig sind und schnelle Platzwechselreaktionen einen Austausch der O-Atome der obersten Monoschicht mit O-Atomen der unteren Oxidschichten erlauben, so daß schließlich die gesamte Oxidschicht am Mechanismus beteiligt ist, oder ob eine locker gebundene obere Monoschicht an der Reaktion beteiligt ist, während die darunter liegenden Oxidschichten eine so stabile Bindung aufweisen, daß Platzwechselreaktionen nicht möglich sind. Schließlich wäre es auch möglich, daß nur langsame Platzwechselreaktionen möglich sind.

Um genaue Vorstellungen über die Größe der hier untersuchten Deckschichten zu erlangen, wurden galvanostatische Ladekurven aufgenommen und deren Abhängigkeit von Polarisationszeit, Stromdichte und Verhalten während verschiedener für die Durchführung der Messungen notwendiger Prozeduren ermittelt.

Fotografische Aufnahmen während der Abscheidung von molekularem Sauerstoff gaben weitere Hinweise, die die Richtigkeit der erhaltenen Meßergebnisse und der daraus gefolgerten Erkenntnisse bestätigten.

2.2. Berechnungen zur Sauerstoffentwicklung an markierten Sauerstoffdeckschichten

Wird an einer mit ^{18}O-Atomen markierten Sauerstoffdeckschicht anodisch Sauerstoff entwickelt, so wird sich bei direkter Beteiligung am Mechanismus der aus der Deckschicht abgeschiedene markierte Sauerstoff im entwickelten Gas nachweisen lassen. Findet keine Beteiligung der Sauerstoffdeckschicht am Mechanismus statt, so wird nur die im Elektrolyten vorhandene Konzentration an ^{18}O im entwickelten Gas wiederzufinden sein.

Natürlich vorkommender Sauerstoff besteht, ebenso wie in allen seinen Verbindungen aus den 3 Isotopen ^{16}O, ^{17}O und ^{18}O. Der Anteil der einzelnen Isotope an der Gesamtmenge beträgt[30]:

$$^{16}O = 99.759\ \%$$
$$^{17}O = 0.0374\ \%$$
$$^{18}O = 0.2039\ \%$$

Geringfügige Schwankungen in einzelnen Verbindungen sind auf den im allgemeinen sehr kleinen Isotopieeffekt (< 1 %) zurückzuführen. Dieser braucht bei den vorliegenden Untersuchungen nicht berücksichtigt zu werden, da er innerhalb der Fehlergrenze der beschriebenen Messungen liegt.

Im folgenden sollen theoretische Berechnungen darüber durchgeführt werden, welche Konzentrationen an ^{18}O bei der Entwicklung von Sauerstoff, unter Voraussetzungen, wie sie durch die verschiedenen Mechanismen A, B und C gegeben sind, erwartet werden können.

Wenn von den Reaktionspartnern (Sauerstoffdeckschicht und Elektrolyt) die Konzentrationen der Sauerstoffisotope vor Ablauf der Reaktion bekannt sind, lassen sich, wenn man den Berechnungen einen bestimmten Reaktionsmechanismus zugrunde legt, theoretische Voraussagen über das Reaktionsprodukt machen.

Der entwickelte Sauerstoff wird als Molekül abgeschieden und massenspektrometrisch als Molekülion gemessen. Die theoretisch entwickelten Reaktionsmechanismen setzen eine Kombination der Sauerstoffmolekeln aus einzelnen, im Elektrolyten bei-

spielsweise als H_2O isolierten Sauerstoffatome voraus. Die theoretischen Überlegungen müssen also davon ausgehen, daß aus 3 verschiedenen Sauerstoffisotopen ^{16}O, ^{17}O und ^{18}O alle 6 möglichen Sauerstoffmoleküle

$^{16}O^{16}O$	mit der Masse 32
$^{16}O^{17}O$	33
$^{16}O^{18}O$	34
$^{17}O^{17}O$	34
$^{17}O^{18}O$	35
$^{18}O^{18}O$	36

gebildet werden.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß 3 gleichartige Teilchen (z. B. 3 Isotope eines Elementes) A, B und C, die in einem großen Reservoir mit den relativen Häufigkeiten (Molenbrüche) n_a, n_b und n_c ($n_a+n_b+n_c=1$) vorhanden sind, alle möglichen Zweierkombinationen bilden, läßt sich mit Hilfe der Permutationsrechnung bestimmen:

$$(n_aA + n_bB + n_cC)^2 = n_a^2\,(AA) + n_b^2\,(BB) + n_c^2\,(CC) + 2\,n_an_b\,(AB) + 2n_an_c(AC) + 2\,n_bn_c\,(BC)$$

Auf unser System angewendet, läßt sich die Entwicklung von Sauerstoffmolekülen mit verschiedenen Isotopenkombinationen dann folgendermaßen berechnen:
Die Entwicklung von gasförmigem molekularen Sauerstoff (N_{O_2} in Molen) ist proportional der dafür verbrauchten Ladungsmenge Q:

$$N_{O_2} = \alpha \cdot Q. \qquad (8)$$

Der Proportionalitätsfaktor $\alpha = 1/4F$ gibt an, daß für die Abscheidung von einem Mol Sauerstoff 4 F Coulomb benötigt werden, α hat die Dimension Mol/(A.sec).

Die Bildungsgeschwindigkeit von $^{16}O^{16}O \equiv {}^{32}O_2$ ist proportional der Kombinationswahrscheinlichkeit

$$\frac{d\,N_{32}\,(Q)}{d\,Q} = \alpha\,\left(\frac{E_{16}}{E}\right)^2 \qquad (9a)$$

wobei $N_{32}(Q)$ für die Menge des entwickelten $^{32}O_2$ (in Molen) in

Abhängigkeit von der Ladung Q steht und $E_{16}/E = e_{16}$ die Konzentration an ^{16}O (Molenbruch) in dem Medium bedeutet (E bzw. e für Elektrolyt), aus dem der Sauerstoff entwickelt wird.

In gleicher Weise ergeben sich die Bildungsgeschwindigkeiten der anderen Molekelarten, z. B.:

$$\frac{d\,N_{34}\,(Q)}{d\,Q} = \alpha \cdot 2\,\frac{E_{16}}{E} \cdot \frac{E_{18}}{E} \qquad (9b)$$

$$\frac{d\,N_{35}\,(Q)}{d\,Q} = \alpha \cdot 2\,\frac{E_{17}}{E} \cdot \frac{E_{18}}{E} \qquad (9c)$$

$$\frac{d\,N_{36}\,(Q)}{d\,Q} = \alpha \cdot \left(\frac{E_{18}}{E}\right)^2 \qquad (9d)$$

Nimmt die Elektrodenoberfläche an der Sauerstoffentwicklung nicht teil, d. h. kommen beide O-Atome direkt aus dem Elektrolyten, so lassen sich obige Gleichungen direkt integrieren, da die Konzentrationen von ^{16}O, ^{17}O und ^{18}O im Elektrolyten nicht zeitabhängig sind. Das Konzentrationsverhältnis der verschiedenen Sauerstoffmoleküle bleibt während der gesamten Gasentwicklung konstant und es ergibt sich:

$$N_{32} : N_{34} : N_{36} = e_{16}^{\,2} : (2\,e_{16}\;\;e_{18}) : e_{18}^{\,2} \qquad (10)$$

Anders verhält es sich jedoch, wenn die Sauerstoffentwicklung nach einem der Mechanismen B oder C verläuft. Bei der Integration muß, wenn die Sauerstoffentwicklung an einer beteiligten markierten Deckschicht stattfindet, die Zeitabhängigkeit der Konzentration der Isotope auf der Deckschicht berücksichtigt werden, da nach Abscheidung eines Sauerstoffatoms aus der Deckschicht, dieses durch ein O-Atom aus dem Elektrolyten wieder ersetzt werden muß, weil der Bedeckungsgrad der Elektrode während des Abscheidungsvorganges konstant bleibt, und der Elektrolyt eine andere Isotopenzusammensetzung aufweist als die Elektrodendeckschicht.

Die Änderung der Isotopenzusammensetzung der Sauerstoffdeckschicht der Elektrode bei der Sauerstoffentwicklung läßt sich für einen Reaktionsablauf nach Mechanismus B durch

$$\frac{d\,S_x\,(Q)}{d\,Q} = -\,\alpha \cdot s_x\,(Q) \text{ bzw.}$$

$$\frac{d\,S_x\,(Q)}{S \cdot d\,Q} = \frac{d\,s_x\,(Q)}{d\,Q} = -\,\frac{\alpha}{S} \cdot s\,(Q) \qquad (11a)$$

beschreiben, wobei S_x für die Menge der Sauerstoffatome des Isotops x steht und S die Gesamtmenge aller Sauerstoffatome der Oxidschicht bedeutet (S_x und S in Molen). $s_x\,(Q) = S_x\,(Q)/S$ drückt dann die Konzentration (Molenbruch) des Isotops x aus.

Liegt der Reaktion der Mechanismus C zugrunde, so ergibt sich für die Änderung der Deckschichtzusammensetzung

$$\frac{d\,s_x\,(Q)}{d\,Q} = -\,2\,\frac{\alpha}{S} \cdot s_x\,(Q) \qquad (11b)$$

Der Faktor 2 erscheint hier, da zur Abscheidung eines Sauerstoffatoms aus der Schicht nur 2 Elektronen verbraucht werden. S wird für die Dauer des Abscheidungsvorganges als konstant angesehen.
Das aus der Deckschicht abgeschiedene Sauerstoffatom wird durch ein Sauerstoffatom aus dem Elektrolyten, das dort in der nicht zeitabhängigen Konzentration e_x vorhanden ist, ersetzt, so daß sich für den Mechanismus B

$$\frac{d\,s_x\,(Q)}{d\,Q} = -\,\frac{\alpha}{S} \cdot s_x\,(Q) + \frac{\alpha}{S} \cdot e_x \qquad (12a)$$

ergibt und

$$\frac{d\,s_x\,(Q)}{d\,Q} = -\,2\,\frac{\alpha}{S} \cdot s_x\,(Q) + 2\,\frac{\alpha}{S} \cdot e_x \qquad (12b)$$

für den Mechanismus C.

Die Integration in den Grenzen von 0 bis Q liefert:

$$s_x\,(Q) = ({}_o s_x - e_x)\,\exp\,(-\,\frac{\alpha}{S}\,Q) + e_x \text{ (Mechanismus B)}$$

bzw.

$$s_x\,(Q) = ({}_o s_x - e_x)\,\exp\,(-\,2\,\frac{\alpha}{S}\,Q) + e_x \text{ (Mechanismus C)}$$

wobei ${}_{o}s_{x}$ die Anfangskonzentration des Isotops x auf der Deckschicht bedeutet.
Die Anzahl Deckschicht sauerstoffatome S läßt sich durch eine äquivalente Ladungsmenge Q_s beschreiben:

$$S = \frac{Q_s}{2F} = 2\,\alpha \cdot Q_s$$

Dadurch ergibt sich für

$$\frac{\alpha}{S} \cdot Q = \frac{\alpha \cdot Q}{2\,\alpha \cdot Q_s} = \frac{Q}{2\,Q_s}$$

Mit diesen Umformungen lassen sich die obigen Gleichungen in folgender Form schreiben:

$$s_x(Q) = ({}_{o}s_x - e_x)\exp(-Q/2\,Q_s) + e_x \quad \text{(Mechanismus B)} \tag{13a}$$

und

$$s_x(Q) = ({}_{o}s_x - e_x)\exp(-Q/Q_s) + e_x \quad \text{(Mechanismus C)} \tag{13b}$$

Mit Hilfe der Gleichungen (9) und (13) läßt sich nun die Isotopenkonzentration des Sauerstoffs während seiner Entwicklung bestimmen, wenn man berücksichtigt, daß z. B. bei einer Reaktion nach dem Mechanismus B sich jedes Sauerstoffmolekül aus einem Deckschichtsauerstoffatom und einem Sauerstoffatom aus dem Elektrolyten zusammensetzt.
Gleichung (9a) ist dann in der Form

$$\frac{d\,N_{32}(Q)}{d\,Q} = \alpha \cdot s_{16}(Q) \cdot e_{16}$$

zu schreiben. Dabei bedeuten e_{16} die nicht zeitabhängige ^{16}O-Konzentration des Elektrolyten und $s_{16}(Q)$ die (zeitabhängige) ^{16}O-Konzentration der am Mechanismus teilnehmenden Sauerstoffdeckschicht.
Mit Gleichung (13a) ergibt sich dann

$$\frac{d\,N_{32}(Q)}{d\,Q} = \alpha\,\{e_{16}({}_{o}s_{16} - e_{16})\exp(-Q/2Q_s) + e_{16}^{2}\}$$

Die Integration über die Ladung Q liefert dann:

$$\int_0^Q \frac{d\,N_{32}\,(Q)}{d\,Q}\,dQ = N_{32}\,(Q) = \alpha \int_0^Q \{e_{16}\,({}_os_{16}-e_{16})\,\exp\,(-Q/2Q_s) + e_{16}{}^2\}\,dQ$$

$$N_{32}\,(Q) = 2\,\alpha \cdot Q_s\,\{e_{16}\,({}_os_{16} - e_{16}) \cdot (1-\exp\,(-\,Q/2\,Q_s)) + \tfrac{1}{2}\,e_{16}{}^2 \cdot \frac{Q}{Q_s}\} \qquad (14a)$$

Entsprechend erhält man für $N_{34}\,(Q)$:

$$N_{34}\,(Q) = 2\,\alpha \cdot Q_s\,\{(e_{18}({}_os_{16}-e_{16}) + e_{16}({}_os_{18}-e_{18})) \cdot (1 - \exp\,(-\,Q/2\,Q_s)) + e_{16} \cdot e_{18} \cdot Q/Q_s\} \qquad (15a)$$

Für die Sauerstoffentwicklung nach Mechanismus C ergibt sich:

$$N_{32}(Q) = \alpha \cdot Q_s\,\{\tfrac{1}{2}\,({}_os_{16} - e_{16})^2\,(1-\exp\,(-2\,Q/Q_s)) + 2\,e_{16}\,({}_os_{16} - e_{16}) \cdot (1-\exp\,(-Q/Q_s)) + e_{16}{}^2 \cdot Q/Q_s\} \qquad (14b)$$

$$N_{34}(Q) = \alpha \cdot Q_s\,\{({}_os_{16} - e_{16})\,({}_os_{18}-e_{18})\,(1-\exp(-2\,Q/Q_x) + 2\,(e_{16}\,({}_os_{18} - e_{18}) + e_{18}\,({}_os_{16} - e_{16}))\,(1-\exp\,(-Q/Q_s) + 2\,e_{16} \cdot e_{18} \cdot Q/Q_s\} \qquad (15b)$$

Der Molenbruch des Entwickelten $^{34}O_2$ errechnet sich dann zu

$$n_{34}\,(Q) = N_{34}\,(Q)/(N_{32}\,(Q) + N_{34}\,(Q)) \qquad (16)$$

Bei dieser Gleichung (16) ist nicht berücksichtigt worden, daß selbstverständlich auch die anderen Sauerstoffmoleküle bei der Reaktion gebildet werden. Da diese allerdings im Vergleich zu den Molekülen $^{16}O^{16}O$ und $^{16}O^{18}O$ nur sehr wenig gebildet werden und mit dem Massenspektrometer mit ausreichender Genauigkeit nicht mehr erfaßt werden können, werden sie hier vernachlässigt. Für die Meßergebnisse hat dies keine Bedeutung.

Die Abb. 1 gibt die theoretisch erwartete Änderung der $^{34}O_2$-Konzentration des entwickelten Sauerstoffs in Abhängigkeit von der Ladung Q bzw. dem Verhältnis Q/Q_s für die 3 möglichen Mechanismen A, B und C wieder, unter der Voraussetzung, daß

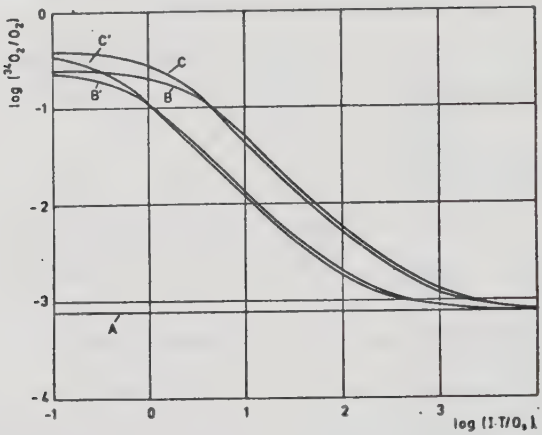

Abb. 1: Sauerstoffentwicklung an einer markierten Platinelektrode. $^{34}O_2$-Gehalt des entwickelten Sauerstoffs in Abhängigkeit von der Menge des abgeschiedenen O_2 (Q_s = äquivalente Ladungsmenge zum Aufbau der Oxidschicht), in Abhängigkeit vom Mechanismus (A, B oder C). Bei Teilnahme nur der obersten Oxidmonoschicht (bei $\theta = 2$) ergeben sich die Kurven B' und C' (Theoretische Kurven).

die gesamte Oxidschicht an dem Abscheidungsmechanismus beteiligt ist.

Nimmt jedoch nur die oberste Monoschicht an dem Vorgang teil, so wird der markierte Sauerstoff schneller erschöpft und die ^{18}O-Konzentration des entwickelten Gases ändert sich wie durch die Kurven B' und C' für den Fall, daß $\theta = 2$ ist, dargestellt. Den Kurven sind die bei den anschließend beschriebenen Versuchen verwendeten ^{18}O-Konzentrationen zugrunde gelegt worden.

Wie die Darstellung zeigt, sinkt bei allen Kurven die $^{34}O_2$-Konzentration mit der Menge des entwickelten Sauerstoffs bis auf den im Elektrolyten vorhandenen Anteil herab.

Finden innerhalb der homogenen Oxidschicht schnelle Platzwechselvorgänge statt, so sollten je nach Reaktionsmechanismus die Meßpunkte auf einer der Kurven B oder C liegen.

Ist nur die oberste Deckschicht an der Reaktion beteiligt, so müßten die Versuchsergebnisse mit einer der Kurven B' oder C' zur Deckung zu bringen sein.

Bei keiner Übereinstimmung der Meßergebnisse mit einer der oben beschriebenen Kurven müßte mit anderen Vorgängen auf der Elektrodenoberfläche gerechnet werden (langsame Platzwechselvorgänge, Teilnahme nur eines bestimmten Bruchteils einer Monoschicht oder dgl.).

Da durch das Massenspektrometer die Mindestmenge des zu untersuchenden Gases vorgegeben ist, hängt die Empfindlichkeit der Methode wesentlich von der Größe der Oberfläche der beteiligten Sauerstoffdeckschicht ab. Da jedoch die Elektrodenoberfläche nicht beliebig groß gemacht werden kann, wäre es wünschenswert, Sauerstoffproben zu untersuchen, die so klein sind, daß sie größenordnungsmäßig der Menge Sauerstoff entsprechen, die auf der Elektrodenoberfläche als oxidische Deckschicht vorhanden ist.

Die Bestimmung der Isotopenzusammensetzung solch kleiner Sauerstoffmengen würde es ermöglichen, zwischen den drei in Frage kommenden Mechanismen zu unterscheiden. Außerdem könnten aufgrund der Meßergebnisse auch sicher einige Aussagen über die Eigenschaften der Oxidschicht gemacht werden.

2.3. Untersuchungen von Sauerstoffdeckschichten mit Hilfe der Isotopenmarkierung

Eine andere Methode, die Teilnahme der Deckschichtsauerstoffatome am Mechanismus zu untersuchen, besteht darin, nicht das entwickelte Gas zu untersuchen, sondern direkt den Sauerstoff der Elektrodendeckschicht der Analyse zugänglich zu machen.

Hierbei wird wiederum einer der Reaktionspartner markiert und nach Ablauf der Reaktion die Änderung der Isotopenkonzentration der Deckschicht gemessen.
Bei diesen Untersuchungen wird von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß bei einer Beteiligung der Sauerstoffdeckschicht am Mechanismus zwar Sauerstoffatome von der Elektrodenoberfläche abgeschieden werden, der fehlende Deckschichtsauerstoff aber durch Sauerstoff aus dem Elektrolyten nachgeliefert wird, da sich bei diesem Vorgang der Bedeckungsgrad ja nicht ändert. Die Deckschichtsauerstoffatome werden bei diesem Vorgang also quasi gegen Sauerstoffatome aus dem Elektrolyten ausgetauscht.
Mit Hilfe dieser Messungen sollte es möglich sein

1. festzustellen, ob die Elektrodendeckschicht am Mechanismus teilnimmt,
2. den Grad der Teilnahme zu ermitteln: ob evtl. nur die oberste Monoschicht am Mechanismus teilnimmt, und festzustellen,
3. ob im stromlosen Zustand oder während der Polarisation der Sauerstoff der Deckschicht mit dem des Elektrolyten ausgetauscht wird.

Bei einer Beteiligung der Elektrodendeckschicht am Mechanismus wird sich mit dem Ablauf der Reaktion die Isotopenkonzentration der Sauerstoffatome so ändern, wie es die im vorigen Abschnitt entwickelten Gleichungen(13)beschreiben. Das Verhältnis $s_{18}(Q)/(s_{16}(Q) + s_{18}(Q))$ gibt dann die Änderung der Isotopenkonzentration der Deckschicht an. Da mit dem Massenspektrometer wiederum nur Sauerstoffmoleküle gemessen werden, ist, um die Meßwerte besser interpretieren zu können, die graphische Darstellung auf die Konzentration der Molekeln bezogen worden.
Es ergibt sich

$$\left[{}^{34}O_2\right] = {}^{34}O_2/O_2 = \frac{2\, s_{18}(Q)\cdot s_{16}(Q)}{s_{16}^{\,2}(Q)+2\, s_{18}(Q)\cdot s_{16}(Q)}$$

$$= 2\,\frac{s_{18}(Q)}{s_{16}(Q)+2\, s_{18}(Q)} \qquad (17)$$

Umgekehrt läßt sich natürlich auch aus der Isotopenkonzentration der Moleküle die Konzentration des auf der Elektrode

zuvor vorhandenen atomaren ^{18}O berechnen, wenn man berücksichtigt, daß bei den vorliegenden Untersuchungen nur die Isotope ^{16}O und ^{18}O berücksichtigt worden sind, mithin $s_{16} + s_{18} = 1$ ist. Mit Gl. (17) ergibt sich dann aus der gemessenen $^{34}O_2$-Konzentration

$$\left[{}^{34}O_2\right] = 2\,\frac{s_{18}}{(1-s_{18}) + 2\,s_{18}} = 2\,\frac{s_{18}}{1 + s_{18}}$$

$$s_{18} = \frac{\left[{}^{34}O_2\right]}{2 - \left[{}^{34}O_2\right]} \qquad (18)$$

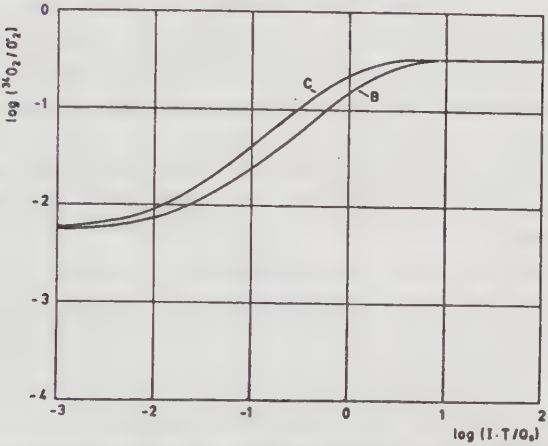

Abb. 2: Zunahme des markierten Sauerstoffs auf der Elektrodenoberfläche in Abhängigkeit vom entwickelten Sauerstoff und vom Mechanismus (B oder C)

Die Zunahme der ^{18}O-Konzentration, wenn, wie es in den später zu beschreibenden Versuchen geschehen ist, die Sauerstoffdeckschicht eine geringere Konzentration an ^{18}O enthält als der Elektrolyt, ist in Abb. 2 dargestellt, wiederum unter zugrunde legen der später verwendeten ^{18}O-Konzentrationen, wie sie durch Blindversuche ermittelt wurden.

Aus der Abbildung läßt sich ablesen, wie schnell theoretisch die Deckschichtelektrode bei einer Polarisierung in einem markierten Elektrolyten abgegeben und dafür Sauerstoff aus dem Elektrolyten aufgenommen hat. Da Q_s die Ladung bedeutet,

die zur Abscheidung der Menge Sauerstoff notwendig ist, die bei den Versuchen auf der Elektrode als markierte Deckschicht vorhanden ist, sieht man, daß schon weniger als die 10fache Ladungsmenge ausreicht, um allen Sauerstoff von der Elektrode herunterzuholen.

2.4. Ladekurven zur Bestimmung der Oberfläche und des Bedeckungsgrades der Elektroden

Quantitative Aussagen über die Beteiligung der Oberflächendeckschicht sind nur dann möglich, wenn die wahre Elektrodenoberfläche bekannt ist. Eine einfache elektrochemische Methode zur Messung der Stoffbilanz beim Auf- und Abbau der Sauerstoffdeckschicht ist die Aufnahme sog. galvanostatischer Ladekurven. Diese bieten auch eine einfache Möglichkeit zur Kontrolle, ob durch experimentell notwendige Operationen, wie z. B. waschen oder trocknen, die Sauerstoffdeckschicht verändert worden ist.
Polarisiert man eine Platinelektrode unter galvanostatischen Bedingungen in saurer Lösung und trägt das Potential der Elektrode gegen die Ladung auf, so erhält man eine galvanostatische Ladekurve, wie sie in Abb. 3 dargestellt ist.

Die Kurve läßt sich folgendermaßen deuten:
Im anodischen Teil der Ladekurve findet zunächst bis zum Potential von ca. 0,35 V die Oxidation einer evtl. vorhandenen H_2-Adsorptionsschicht statt (I). Anschließend erfolgt während eines schnellen Potentialanstiegs bis ca. 0,8 V eine Umladung der Doppelschicht (II). Oberhalb von 0,8 V findet während eines nahezu linearen Potentialanstiegs der Aufbau einer Sauerstoffdeckschicht (III)statt. Ab ca. 1,6 V findet neben dem Deckschichtaufbau zunehmend die Entwicklung von molekularem Sauerstoff statt (IV).

Im kathodischen Teil wird zunächst die Doppelschicht wieder umgeladen (V). Anschließend wird unterhalb von 1,0 V die

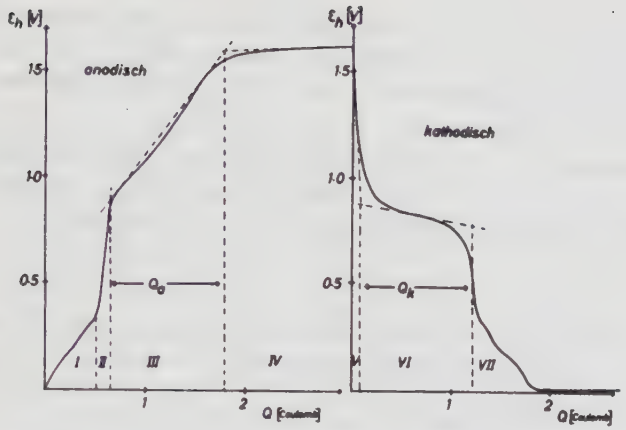

Abb. 3: Galvanostatische Ladekurve, gemessen an einer platinierten Platinelektrode in 1 n H_2SO_4 bei t = 25° C. Geometrische Oberfläche f = 1 cm^2, I = 9 mA.

Sauerstoffdeckschicht reduziert (VI). Zwischen 0,4 und 0,0 V wird die Platinoberfläche mit einer monoatomaren Wasserstoffschicht bedeckt (VII).

Aus den während der einzelnen Abschnitte geflossenen Ladungsmengen lassen sich die Doppelschichtkapazität, die Menge der Wasserstoffadsorption und -desorption, sowie die Sauerstoffbedeckung abschätzen, wenn die Größe der wahren Oberfläche der Elektrode, die im allgemeinen nicht identisch ist mit der geometrischen Oberfläche, bekannt ist.

Aus Impedanzmessungen, Einschaltmessungen und Messungen mit der potentiostatischen Dreieckspannungsmethode, ergeben sich für die Doppelschichtkapazität Werte zwischen 20 und 175 µF/cm^2 geometrische Elektrodenoberfläche[15,31-33]. Unter Berücksichtigung eines Rauhigkeitsfaktors läßt sich mit einem mittleren Wert von 50 µF/cm^2 wahre Elektrodenoberfläche rechnen, was im Vergleich mit aus kathodischen Wasserstoffadsorptionswerten ermittelten Elektrodenoberflächen zu guter Übereinstimmung führt.
Während man noch bis vor wenigen Jahren davon ausging, daß

der Aufbau der Sauerstoffdeckschicht beim Platin bis ca. 1,6 V zum Aufbau einer einatomaren Sauerstoffbelegung der Elektrodenoberfläche führt, gilt es heute als sicher, daß bei diesen Potentialen schon eine wesentlich dickere Sauerstoffdeckschicht aufgebaut ist.

In erster Näherung sind die Größen der anodischen Wasserstoffoxidation und der kathodischen Wasserstoffadsorption einander gleich. Für die Wasserstoffoxidation gilt dabei die Bruttoreaktion

$$H_{ads} \rightarrow H^+ + e^-,$$

doch kann infolge von Herandiffusion von H_2 aus dem Elektrolyten, der sich an der Elektrode gemäß

$$H_2 \rightarrow 2\ H_{ads}$$

relativ schnell aufspaltet, der Wert für die anodische Wasserstoffoxidation größer werden als der entsprechende kathodische Wert.
BET-Messungen zur Ermittlung des Bedeckungsgrades θ[16] zeigten gute Übereinstimmung mit galvanostatischen Messungen, wenn die kathodische Wasserstoffadsorption der Bestimmung der Elektrodenoberfläche zugrunde gelegt wurde. Danach ergibt sich dann der Bedeckungsgrad der Elektrode mit Sauerstoff zu

$$\theta = Q_K/2\ Q_H, \qquad (19)$$

wobei Q_H für die Bildung einer monomolekularen Wasserstoffadsorptionsschicht steht, und Q_K die notwendige kathodische Ladungsmenge zur Reduktion der Sauerstoffdeckschicht bedeutet.

Nimmt man an, daß die Zahl der an der geometrischen Oberfläche liegenden Platinatome $1{,}31.10^{15}$ cm^{-2} beträgt, so errechnet sich bei einer einatomaren Belegung der Oberfläche mit Wasserstoff die äquivalente Ladungsmenge zu 0,21 mC/cm^2 [15,34]. Entsprechend gilt für eine monoatomare Bedeckung der Elektrodenoberfläche mit Sauerstoff eine äquivalente Ladungsmenge von 0,42 mC/cm^2.
Nach den Vorstellungen von Vetter und Schultze[15] entspricht dabei eine monoatomare Bedeckung der Elektrodenoberfläche (θ = 1), bei der jedem Pt-Atom ein Sauerstoffatom zugeordnet

ist, zwei Monoschichten Pt-O.

So gestatten galvanostatische Ladekurven die für die folgenden Untersuchungen besonders wichtigen Größen Bedeckungsgrad und Rauhigkeitsfaktor (= wahre Oberfläche/geometrische Oberfläche) von unter verschiedenen Bedingungen polarisierten Elektroden zu bestimmen.

2.5. Fotografische Aufnahmen der Sauerstoffentwicklung an Platinelektroden

Bei der direkten Beobachtung (in situ) von Platinelektroden, die in verdünnter Schwefelsäure polarisiert werden, läßt sich feststellen, daß die Abscheidung von gasförmigem Sauerstoff nicht gleichmäßig über die Oberfläche verteilt stattfindet, sondern daß Gasblasen immer wieder an den gleichen fest lokalisierbaren Stellen entstehen, während andere Bereiche der Elektrodenoberfläche auch während längerer Polarisationsdauer völlig blasenfrei bleiben.
Durch Abschätzung des Wachstums der Gasblasen und Ermittlung des für die Blasenbildung notwendigen Stromes sollen Aussagen darüber ermöglicht werden, ob

a) der Sauerstoff bevorzugt an dem Ort der Blasenbildung auch erzeugt wird, mithin dort eine hohe Stromdichte herrscht, im Vergleich zur an Blasen freien Oberfläche, oder
b) ob der Sauerstoff gleichmäßig über die gesamte Oberfläche verteilt entwickelt wird, und der molekulare Sauerstoff auf der Oberfläche oder über den Elektrolyten zu den Orten diffundiert, an denen die Blasenbildung kinetisch besonders begünstigt ist.

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. Elektroden

Die bei den Versuchen verwendeten Meßelektroden bestanden aus 0,4 mm starkem Platinblech (Qualität: chemisch rein), die in Chromschwefelsäure und Königswasser gereinigt und anschließend in tridestilliertem Wasser gewaschen wurden.

Alle Elektroden wurden, um eine möglichst große Oberfläche zu erhalten, platiniert. Für in situ Beobachtungen wurden neben einer platinierten Platinelektrode auch glatte Platinelektroden (für die fotografischen Aufnahmen) verwendet.

Um die Elektroden zu platinieren, wurden jeweils 2 Elektroden 15 Minuten in einer Lösung von 1 g H_2PtCl_6 in 30 ml tridestilliertem Wasser unter Zugabe von 3 mg Bleiacetat mit einem Strom von 100-200 mA/cm^2 geometrische Oberfläche polarisiert, wobei die Elektroden alle Minute abwechselnd als Kathode und dann als Anode geschaltet wurden. Danach wurden die Elektroden mehrfach in tridestilliertem Wasser gespült und anschließend 10 Minuten in n/10- Schwefelsäure wie bei der Platinierung polarisiert.

Nach Durchführung einer Messung konnte die Platinierung durch Auflösen in heißem Königswasser entfernt werden und auf die Elektrode eine neue Platinierung aufgebracht werden.

Wie aus Ladekurven ermittelt werden konnte, hatten die Elektroden nach der Platinierung Oberflächenfaktoren zwischen ca. 250 und 1500. Der Ermittlung der wahren Oberfläche wurde dabei die Ladung der kathodischen Wasserstoffadsorption (Abschnitt VII, Abb. 3) zugrunde gelegt.
Der Bedeckungsgrad θ der Elektrode nach der Polarisierung wurde aus der zur kathodischen Reduktion der Sauerstoffdeckschicht benötigten Ladungsmenge ermittelt, indem von der Gesamtladungsmenge Q (Umschaltpunkt: kathodisch, bis zur vollständigen Bedeckung der Elektrode mit einer Monoschicht Wasserstoff, entsprechend den Abschnitten V+VI+VII, Abb. 3) die Ladung die zur Bildung einer Monoschicht Wasserstoff notwendig ist, sowie die zur Umladung der Doppelschicht (mit Q_o =

50 µF/cm2) benötigte Ladungsmenge abgezogen wurde. In den Fällen, wo die Ermittlung der kathodischen Ladungsmenge zur Bildung einer Wasserstoffadsorptionsschicht nicht herangezogen werden konnte, hauptsächlich also bei höheren Stromdichten, bei denen die "Oxid"-Reduktion bis in das Gebiet der Wasserstoffadsorption verschleppt wurde[15], wurde zur Bestimmung der Elektrodenoberfläche die anodische Wasserstoffdesorption herangezogen.

Dabei ergab sich in Abhängigkeit von der anodischen Ladungsmenge Q folgende Kurve, wie sie in Abb. 4 dargestellt ist. Aus dieser Kurve läßt sich der bei der Polarisation erreichte Bedeckungsgrad bis auf einen Fehler von ca. ± 5 % (gestrichelte Linien) ermitteln. Die so ermittelten Bedeckungsgrade stellen keine Absolutwerte dar, sind aber gut dafür geeignet, Sauerstoffdeckschichten der verschiedenen Elektroden untereinander zu vergleichen.

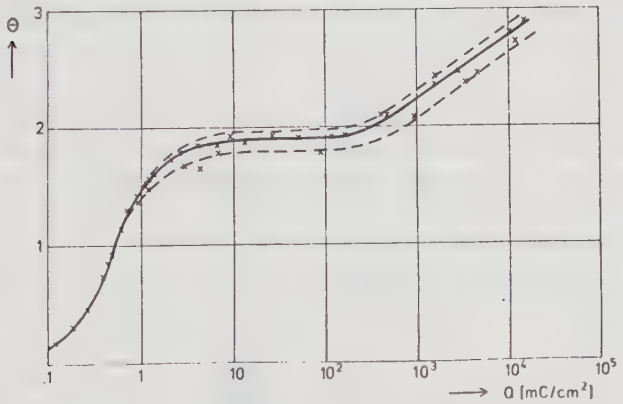

Abb. 4: Bedeckungsgrad θ einer platinierten Platinelektrode in Abhängigkeit von der anodischen Polarisierung (Ladungsmenge Q (mC/cm^2)), i = 14 - 150 µA/cm^2, gestrichelte Linien = Fehlergrenze

Durch gleichartige Messungen (kathodische Ladekurven), die, im Anschluß an die anodische Polarisation, erst nach dem Spülen der Elektroden in /10-Schwefelsäure und Aceton und Trocknen im Vakuum aufgenommen worden sind, konnte sichergestellt werden, daß die Elektroden vor diesen Operationen innerhalb der Fehlergrenze von 5 % den gleichen Bedeckungsgrad aufwiesen, wie danach, mithin bei diesen Operationen kein Platinoxid verloren ging.

Im allgemeinen wurden die Elektroden für jede Messung neu platiniert. Nachdem sich herausgestellt hatte, daß die platinierten Elektroden nach der Analyse in der Knudsenzelle (s. u.) ihre Eigenschaften nur insoweit verändert hatten, daß sie einen etwas geringeren Bedeckungsgrad als vor der Analyse aufwiesen, wurden einige Elektroden ohne neu platiniert zu werden noch einmal zur Messung verwendet. Der Oberflächenfaktor dieser Elektroden lag dann niedriger und besaß Werte zwischen 250 und 600. Auch die Meßergebnisse mit diesen Elektroden zeigten kein von den anderen Elektroden abweichendes Verhalten.
Die Gegenelektroden bestanden in allen Fällen aus 0,5 mm starkem Platindraht (Qualität: chemisch rein), die keiner besonderen Behandlung unterworfen wurden, außer, daß sie genauso gereinigt wurden wie die zuvor beschriebenen Elektroden aus Platinblech.
Als Bezugselektrode diente eine Hg/Hg_2SO_4-Elektrode in n/10-H_2SO_4 mit einem gemessenen Potential von ε_H = 685 mV.

3.2. Elektrolyt

Der Elektrolyt bestand bei allen Messungen aus n/10-Schwefelsäure mit unterschiedlichen Konzentrationen an $H_2{}^{18}O$.
Die Elektrolyte mit unterschiedlicher $H_2{}^{18}O$-Konzentration wurden aus p.A. konz. Schwefelsäure der Firma Merck hergestellt und

a) tridestlliertem natürlichem Wasser mit einem $H_2{}^{18}O$-Gehalt von 0,21 % (gemessener Wert),
b) mit an $H_2{}^{18}O$-angereichertem Wasser der Firma YEDA R&D Co. Ltd. (25,24 % $H_2{}^{18}O$ Herstellerangabe), das einer einmaligen Destillation im Vakuum bei 30° C unterworfen worden war,
c) Wasser, das einen $H_2{}^{18}O$-Gehalt von .039 % (gemessener Wert, Herstellerangabe: 0.0068 %) aufwies (depleted water der Firma YEDA R&D Co. Ltd.), und ebenfalls einmal im Vakuum bei 30° C destilliert worden ist.

3.3. Meßzelle

Die Meßzelle (Abb. 5) mit einem Elektrolytvolumen von ca. 5 ml bestand aus Duran-Glas, in das zwei als Gegenelektrode schaltbare Platindrähte (GE) eingeschmolzen waren. Die Meßelektrode wurde, nachdem sie mit der markierten Elektrodendeckschicht versehen worden war, in die an einem Schliff nach oben gedrehte Meßzelle von oben eingeführt. Als Schliffe wur-

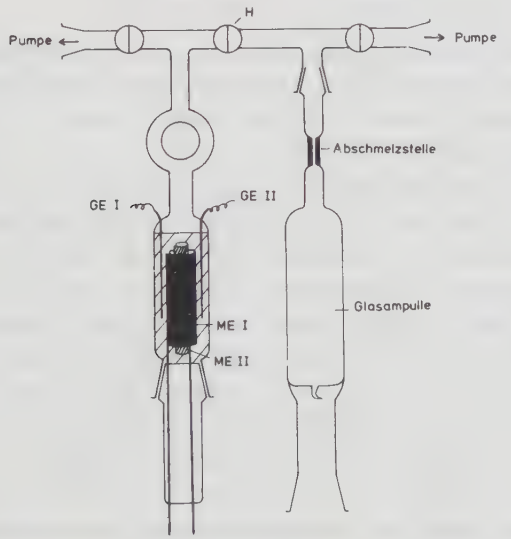

Abb. 5: Meßzelle (Beschreibung siehe Text)

den KPV-Schliffe der Firma Schott & Gen., Mainz, verwendet, die mit einer minimalen Menge Fett versehen die Dichtigkeit von Hochvakuumverbindungen erreichten. Die Hähne waren Rotaflo-Hähne der Firma Quickfit, deren Teflonabdichtungen ebenfalls eine ausgezeichnete Dichtigkeit aufwiesen (< 10^{-7} Torr.l/sec), wenn man für ausreichende Sauberkeit der Dichtflächen sorgte.

Durch 2 unabhängige, zylinderförmig ineinander angeordnete Meßelektroden (ME) war es möglich, ohne den Elektrolyten wieder mit Luftsauerstoff in Berührung zu bringen, 2 Meßreihen hintereinander aufzunehmen. Die beiden Platindrähte (GE) gestatteten es, zu Vergleichszwecken die Elektrolyse des Elektrolyten vorzunehmen.

Mit Hilfe einer rotierenden Pumpe konnte der Elektrolyt, durch Auspumpen des Meßzellenraumes oberhalb des Elektrolyten, von Luftsauerstoff befreit werden. Vor der Messung betrug der Druck oberhalb des Elektrolyten dann ca. 20 Torr (H_2O-Partialdruck der n/10-Schwefelsäure). Zum Auspumpen der Glasampullen (ca. 50 ml Inhalt) diente eine Leybold-Oeldiffusionspumpe Hg 30, mit deren Hilfe die Ampullen bis zu einem Druck von < 10^{-4} Torr ausgepumpt werden konnten.

Sowohl beim Evakuieren des Meßzellenraumes als auch beim Auslassen des entwickelten Gases in die Ampullen verhinderte der O-förmige Ring im oberen Teil der Zelle wirksam das Mitreißen von Elektrolytflüssigkeit.

Vor Beginn jeder Meßreihe wurde mit Hilfe der beiden Elektroden GE H_2 und O_2 entwickelt und auf diese Weise Elektrolyt und Meßzelle gespült. Das Gasgemisch wurde dann mit Hilfe der Pumpe abgesaugt. Durch Analyse einer in gleicher Weise entwickelten und mit Hilfe der Ampullen entnommenen Gasprobe konnte a) kontrolliert werden, ob in der Meßzelle noch Luftsauerstoff vorhanden war, b) Luftsauerstoff durch etwaige Undichtigkeiten der Apparatur in die Ampullen gelangen konnte und c) der ^{18}O-Gehalt des Elektrolyten als Standardwert ermittelt werden.

Derartige Analysen zeigten, daß die Messungen durch Luftsauerstoff nicht beeinträchtigt wurden, d. h. die Apparatur

ausreichend dicht war.

Die zu analysierenden Gasproben wurden in die evakuierten Glasampullen aus Duran-Glas durch Öffnen des Hahnes H eingelassen. Die Glasampullen wurden sodann an der Verengung abgeschmolzen und für die massenspektrometrische Analyse aufbewahrt. Der Anschluß der Glasampullen an das Massenspektrometer erfolgte mit dem Schliff auf der anderen Seite der Ampulle. Mit Hilfe eines in Glas eingeschmolzenen Eisenstückchens und einem Magneten konnte die feine Glasspitze der Ampulle zertrümmert werden, und das Gas in das evakuierte Einlaßsystem des Massenspektrometers eingelassen werden.

Das bei den Messungen entwickelte Gasgemisch aus H_2 und O_2 konnte bis auf ca. 5 % in die Ampullen übergeführt und so der Massenspektrometrischen Analyse zugänglich gemacht werden.

Bei allen Messungen wurde eine galvanostatische Meßanordnung benutzt, die es erlaubte, den Strom auf lange Zeiten besser als 1 % konstant zu halten.

3.4. Massenspektrometrische Analyse

Die Analyse der Proben wurde mit einem einfachfokussierenden Massenspektrometer Typ CH 5 der Firma Varian MAT vorgenommen. Die Glasampullen mit den gasförmigen Proben wurden an das Doppeleinlaßsystem des Massenspektrometers angeschlossen. Vor dem Einlassen des zu untersuchenden Gases durch Zertrümmern der Glasspitze wurde der abgeschmolzene Teil der Ampulle in einer Mischung aus Trockeneis/Methanol auf ca. 80° C abgekühlt, um evtl. vorhandenes Wasser auszufrieren.

Das Doppeleinlaßsystem des Massenspektrometers erlaubte den direkten Vergleich zweier Proben bzw. den direkten Vergleich einer Probe mit dem in der Luft vorhandenen Sauerstoff oder einem anderen Standard.

Um eine möglichst exakte Analyse des entwickelten Gases zu erhalten, wurden die Proben sowohl mit Hilfe eines Doppelauffängers und einer Meßbrücke zur Durchführung von Isotopenverhältnismessungen durchgemessen, als auch hochauflösend mit Hilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers (SEV).

Bei den Isotopenverhältnismessungen mit Hilfe eines Doppelauffängers handelt es sich um eine Anordnung, die es ermöglicht, direkt das Verhältnis zweier Isotope zu messen, indem beide Isotope gleichzeitig auf zwei voneinander unabhängige Ionenauffänger auftreffen und mit Hilfe einer speziellen Verstärkertechnik der Ionenstrom des einen Isotops so weit verstärkt wird, daß der Ionenstrom des anderen Isotops damit genau kompensiert werden kann. Das Verhältnis der beiden Isotopenhäufigkeiten ergibt sich dann genau als das Verhältnis der elektronisch vorgenommenen Verstärkung der Ionenströme, der Isotope.

Bei diesen Messungen ist aus meßtechnischen Gründen die Auflösung des Massenspektrometers gering, d. h. zwischen verschiedenen unterschiedlichen Ionensorten mit gleichem Massenverhältnis m/e (= MOlekulargewicht/Ionenladung), die sich nur durch ihren Massendefekt unterscheiden, kann nicht unterschieden werden. Anders ist es bei einem hochauflösenden Massenspektrometer, das die Identifizierung von Substanzen zuläßt, die sich in ihrem Verhältnis m/e nur um Bruchteile einer Masseneinheit unterscheiden, zuläßt.

Bei den geringen Probenmengen, die zur Analyse gelangten, war es notwendig, Störungen aus dem Untergrund oder anderswoher auszuschließen. Da Moleküle der Masse 34 ($^{16}O^{18}O$) mit großer Genauigkeit gemessen werden mußten, konnten Störungen anderer Moleküle, die alle das Molekulargewicht 34 besitzen, auftreten, z. B. $^{17}O^{17}O$ (aus dem Elektrolyten selbst), $H_2{}^{32}S$, $^{16}O^{16}OH_2$, $^{16}O^{17}O$ H, $^{14}NH_3{}^{16}OH$ und dgl. mehr. Deshalb wurde mit einem Auflösungsvermögen von M/ ΔM = 5000 (10 % Tal) gearbeitet, daß z. B. die Messung einer Masse m/e = 34.007 neben der Masse m/e = 34.000 zuließ.

Der große Nachteil der Messungen mit Hochauflösung liegt darin, daß die Empfindlichkeit der Messung mit steigendem Auflösungsvermögen sehr stark zurückgeht, was bei den zur Verfügung stehenden geringen Probenmengen einen relativ großen Fehler der Einzelmessung verursacht.

Um das Isotopenverhältnis der Sauerstoffdeckschichten, die

durch die Polarisierung auf die platinierten Platinelektroden aufgebracht worden sind, direkt zu bestimmen, sollte die Tatsache ausgenutzt werden, daß Platin-Sauerstoffverbindungen bei höheren Temperaturen nicht stabil sind und in ihre Elemente zerfallen.

Es bot sich an, entsprechende Platinelektroden in einer Knudsenzellenanordnung eines Massenspektrometers hochzuheizen und den abgespaltenen Sauerstoff mit dem angeschlossenen Massenspektrometer direkt zu untersuchen.
Da H_2O (Masse 18)ein vom Sauerstoff (Masse 32) sehr verschie denes Molekulargewicht hat, konnte der auf der Platinelektrode stets vorhandenen etwa monomolekulare H_2O-Adsorptionsfilm[39,40] die Messungen nicht beeinflussen.

Die Methode der Knudsenzellenmessung kann ganz allgemein zur Untersuchung von Sublimations- und Verdampfungsgleichgewichten bis zu sehr hohen Temperaturen (3000° C) angewendet werden. Die zu untersuchende Substanz wird in einem kleinen Tiegel mit ca. 1 ml Inhalt eingebracht und mit einem Deckel, der in seiner Mitte eine kleine Bohrung aufweist, abgeschlossen. Je nach untersuchter Substanz können Deckel und Tiegel aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen (Graphit, Wolfram, Tantal, Keramik usw.). Der Tiegel wird im Hochvakuum ($p < 10^{-6}$ Torr) auf eine mit einem Thermoelement oder Pyrometer meßbare Temperatur erhitzt.

Innerhalb der Knudsenzelle stellt sich, in Abhängigkeit von der Temperatur - gemäß der Clausius-Clapayronschen Gleichung, ein Gleichgewichtsdampfdruck ein.

Durch den aus der Bohrung austretenden Molekularstrahl wird das Gleichgewicht in der Zelle gestört. Die Bohrung im Deckel der Knudsenzelle ist so klein zu bemessen, daß die Einstellung des Gleichgewichtes nicht verhindert wird.

Durch eine geeignete Anordnung der Knudsenzelle und des den Molekularstrahl analysierenden Massenspektrometers, ist es möglich, mit Hilfe dieser Methode, sowohl die Zusammensetzung der Gasphase über der flüssigen bzw. festen Phase zu bestim-

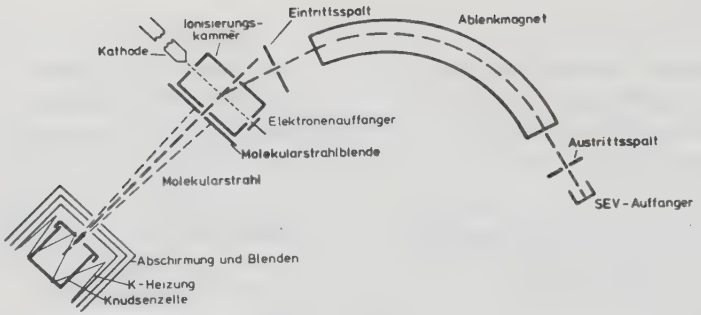

Abb. 6: Knudsenzellenmeßanordnung

men,als auch den Druck jedes einzelnen Verdampfungs- bzw. Sublimationsproduktes und die Variation jedes einzelnen Partialdruckes mit der Temperatur zu ermitteln.

Bei den hier beschriebenen Versuchen wurden die zu vermessenden Proben in eine Knudsenzelle des oben beschriebenen Massenspektrometers gebracht. Nach dem Evakuieren des Knudsenzellenraumes auf $< 10^{-6}$ Torr wurden mit Hilfe eines Massenprogrammwählers die interessierenden Massenbereiche (31,9 bis 32,1 für die Masse 32 = $^{16}O^{16}O$ und 33,9 bis 34,1 für die Masse 34 = $^{16}O^{18}O$) eingestellt.

Der Massenprogrammwähler steuerte den Magnetstrom des Massenspektrometers so, daß auf dem als Detektor dienenden SEV nur Molekülionen mit einem entsprechenden m/e-Verhältnis auftrafen. Aus den so erhaltenen sehr kurzen Massenspektren wurden die gesuchten Massenspeaks leicht herausgefunden und konnten ausgemessen werden. Innerhalb einer Minute wurden während der Messung beide Sauerstoffisotope je einmal registriert.

Die den Peakhöhen entsprechenden Ionenströme stellten nicht direkt ein Maß für die in der Knudsenzelle vorliegenden Dampfdrucke dar, sondern mußten noch mit der Temperatur der Teilchen multipliziert werden, was sich aus folgender Überlegung ergibt[35]: Die Ionenerzeugungsrate I_i^+ in der Elektronenstoßionenquelle ist proportional der Teilchendichte n_i, deren Wirkungsquerschnitt σ_i, dem Elektronenstrom I^- und der effektiven Länge des Elektrodenbündels l

$$I_i^+ = \sigma_i \cdot n_i \cdot l \cdot I^- \qquad (20)$$

Die Teilchendichte n_i ist wiederum proportional der Anzahl N_i der pro Zeiteinheit aus der Öffnung der Knudsenzelle effundieren Teilchen und umgekehrt proportional ihrer Geschwindigkeit $\bar{v}_i$ (mittlere Geschwindigkeit)

$$n_i \sim N_i/\bar{v}_i \qquad (21)$$

Die Anzahl der pro Zeiteinheit aus der Knudsenzellenöffnung mit der Fläche S austretenden Teilchen der Masse m_i ist gegeben durch

$$N_i = \frac{p_i S}{\sqrt{2 \pi m_i k T}} \qquad (22)$$

Die mittlere Teilchengeschwindigkeit ergibt sich zu

$$\frac{1}{2} m_i \bar{v}_i^2 = \frac{1}{2} k T \qquad (23)$$

Aus den Gleichungen (20) bis (22) ergibt sich dann

$$n_i = p_i/T \qquad (24)$$

und mit Gleichung (19)

$$p_i \sim I_i^+ \cdot T/ \sigma_i. \qquad (25)$$

Da in erster Näherung für die beiden Sauerstoffmoleküle der Wirkungsquerschnitt als gleich groß angesehen werden kann, gilt schließlich für unsere Messungen

$$p_i \sim I_i^+ \cdot T. \qquad (26)$$

Mit Hilfe eines Computerprogramms wurden die so erhaltenen Meßwerte in Abhängigkeit von der Zeit (Abb. 7) bzw. der Temperatur (Abb. 8) aufgetragen.

Wie aus den abgebildeten Kurven zu entnehmen ist, wurde anfangs jeweils der Sauerstoffuntergrund gemessen. Mit steigender Temperatur wird bei ca. 200° C ein kleines breites Maximum erhalten, daß der Desorption von adsorbiertem Sauerstoff (evtl. auch aus den Poren) zugeordnet werden kann. Bei einer Temperatur von ca. 350° C wird ein relativ scharfes und größeres Sauerstoffmaximum gemessen, das durch den Zerfall der Platinsauerstoffverbindungen zustande kommt. Den später beschriebenen Meßergebnissen wurde allein das 2. große Maximum zu-

grunde gelegt.
Für die Auswertung der Isotopenverhältnisse wurde die Fläche unter dem 2. Maximum mit Hilfe eines Rechenprogramms über die Zeit integriert und der Untergrund abgezogen.

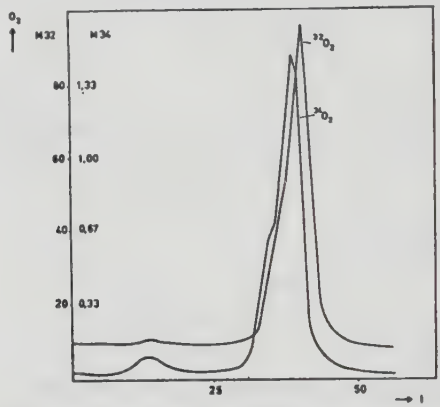

Abb. 7: Auftragung der mit der Knudsenzellenmeßanordnung erhaltenen Meßpunkte gegen die Zeit (1 Skt. = ca. 1 min), J = Ionenstrom, JxT in willkürlichen Einheiten.

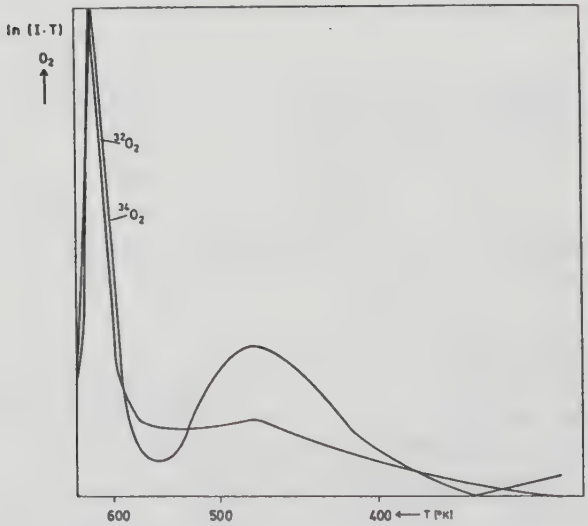

Abb. 8: Auftragung der gleichen Meßpunkte von Abb. 7 gegen die Temperatur (in ^{O}K).

4. EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG UND MESSERGEBNISSE

4.1. Untersuchung des an einer markierten Elektrode entwickelten Sauerstoffs

Platinierte Platinelektroden mit einer geometrischen Oberfläche von F = 8,5 bzw. 6,3 cm^2 und mit einem Oberflächenfaktor f = 250 bzw. 400 wurden in n/10-Schwefelsäure, dessen Wasser zu 25,24 % aus $H_2{}^{18}O$ bestand, nach wiederholter kathodischer und anodischer Polarisation anodisch bei einer Stromdichte i = 83 $\mu A/cm^2$ 65 Minuten lang polarisiert. Dabei bildete sich auf der Oberfläche eine Deckschicht mit einem Bedeckungsgrad von ca. θ = 2, wie aus Abb. 4 zu entnehmen ist.

Die Elektroden wurden aus dem Elektrolyten herausgenommen und 5x in n/10-H_2SO_4, sowie 2x in Aceton gespült und anschließend im Vakuum getrocknet. Danach wurde die Elektrode in die Meßzelle eingebracht.
Der Elektrolyt der Meßzelle bestand ebenfalls aus n/10-Schwefelsäure, die mit "depleted water" (.039 % $H_2{}^{18}O$) hergestellt worden war. Vor und nach dem Einbringen der Elektrode in die Meßzelle wurde der Elektrolyt durch Anlegen von Vakuum über längere Zeit von gelöstem Luftsauerstoff befreit. Außerdem wurde der Elektrolyt noch mit aus dem Elektrolyten entwickeltem H_2- und O_2-Gas gespült.

Unter dem in der Meßzelle herrschenden Vakuum wurde an der Elektrode in Portionen von ca. 0,02 bis 0,1 ml NTP mit i = 42 $\mu A/cm^2$ Sauerstoff entwickelt. Das entwickelte Gasgemisch aus Sauerstoff und Wasserstoff wurde in die auf < 10^{-4} Torr evakuierte Glasampulle übergeführt und die Ampulle abgeschmolzen. Danach wurde die Meßzelle erneut evakuiert und die zweite Menge O_2-Gas entwickelt.

Mit Hilfe der beiden Gegenelektroden (GE s. Abb. 5) wurde zu Vergleichszwecken die Elektrolyse des Elektrolytwassers allein vorgenommen, um die Isotopenkonzentration des Elektrolyten zu bestimmen.

Die für zwei derartige Meßreihen erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt worden.

Tabelle 1

Messung	Art	ΔQ(mC)	Verh. $^{34}O_2/O_2$ x10^{-3}	Q=ΔΣQ	Verh. $^{34}O_2/O_2$ x 10^{-3}
1	Standard	1600	0,58 ± 0,04		
2	Elektrode I	360	4,44 ± 0,18	360	4,44
3		400	3,43 ± 0,19	760	3,91
4		1240	2,40 ± 0,16	2000	2,97
5		1200	2,00 ± 0,10	3200	2,61
6	Elektrode II	1200	2,82 ± 0,05	1200	2,82
7		1200	2,06 ± 0,08	2400	2,44
8		1320	1,78 ± 0,09	3720	2,21
9	Standard	1600	0,78 ± 0,04		
Luft-O_2/Mittelwert			3,94 ± 0,08		

ΔQ bezeichnet die Ladungsmenge mit der bei der entsprechenden Probe eine äquivalente Sauerstoffmenge abgeschieden worden ist, während Q die Gesamtladungsmenge des bis zu diesem Meßpunkt an der Elektrode abgeschiedenen Sauerstoffs bedeutet. In der letzten Spalte ist dann die ^{18}O-Konzentration angegeben worden, die bei einer Probe analysiert worden wäre, die das gesamte bis dahin abgeschiedene Sauerstoffgas enthalten hätte. Diese Werte lassen sich direkt mit den in der Abb. 1 dargestellten Kurven vergleichen.

Vor und nach den beiden Meßreihen wurde der ^{18}O-Gehalt des Elektrolyten (Standard) untersucht. Als Vergleichswert ist das Analysenergebnis für Luftsauerstoff angegeben.

Wie aus den Meßergebnissen hervorgeht, zeigen alle 4 Fraktionen, die an der Elektrode I entwickelt worden sind, ebenso wie alle an der Elektrode II entwickelten, einen deutlichen Überschuß an ^{18}O gegenüber dem im Elektrolyten vorhandenen.

Bei den geringen Mengen Sauerstoff (ca. 0,02 ml) die vor allem bei den beiden ersten Proben (2 und 3) abgeschieden worden sind, sollte ein wesentlich höherer Anteil an ^{18}O erwartet werden, als die Analyse der Proben ergab. Es muß daher geprüft werden, ob die geringen Mengen nachgewiesenes ^{18}O auch tatsächlich aus der Sauerstoffdeckschicht stammen, oder ob sie durch Undichtigkeiten der Apparatur in die Glasampullen gelangt sein könnten.

Hiergegen spricht jedoch schon der Meßwert 2, der höher liegt als der für Luftsauerstoff. Die Standardmessungen 1 und 9, die unter den gleichen Bedingungen vorgenommen worden sind wie die übrigen Messungen, weisen einen wesentlich geringeren ^{18}O-Gehalt auf, als der ebenfalls zu Vergleichszwecken gemessene Luftsauerstoff. Daraus kann geschlossen werden, daß eine Undichtigkeit der Apparatur mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann.

Daraus folgt wiederum, daß die analysierten Proben markierten Sauerstoff der Oxidschicht enthalten haben mußten.

4.2. Untersuchung von Sauerstoffdeckschichten, die in markierten Elektrolyten polarisiert worden sind

Für diese Versuche wurden verschiedene platinierte Platinelektroden mit einer geometrischen Oberfläche von ca. 1,6 cm^2 und Oberflächenfaktoren zwischen 300 und 1500 in n/10-Schwefelsäure, das mit natürlichem tridestilliertem Wasser hergestellt worden ist, unterschiedlich lange, zwischen 45 und 1100 Minuten, auch mit unterschiedlichen Stromstärken von einigen $\mu A/cm^2$ bis zu ca. 350 $\mu A/cm^2$ anodisch galvanostatisch polarisiert um eine Sauerstoffdeckschicht auf der Elektrode zu bilden. Die Elektroden wurden sodann in Aceton gespült und im Vakuum getrocknet. Ein Teil der so präparierten Elektroden diente als Standard für die Auswertung der massenspektrometrischen Messungen (Tab. 2, Gruppe I).

Ein anderer Teil der getrockneten Elektroden wurde anschließend in einem Elektrolyten, der zu 25,24 % aus $H_2{}^{18}O$ bestand, entweder mit dem gleichen Strom wie bei der Vorelektrolyse oder mit 1/10 des dort geflossenen Stromes, um einen weiteren Schichtaufbau mit Sicherheit auszuschließen[41] zwischen 1 sec und 20 min. polarisiert (Gruppe III), bzw. dort nur stromlos gespült (Gruppe II). Die Elektroden wurden danach in nat. n/10-Schwefelsäure und in Aceton gespült und im Vakuum getrocknet.

Einige dieser Elektroden wurden nach dieser Behandlung noch

einmal in einem Elektrolyten mit der natürlichen Konzentration an $H_2{}^{18}O$ polarisiert und wieder in Aceton gespült und getrocknet (Gruppe IV).
Schließlich wurden einige Elektroden nur in dem mit $H_2{}^{18}O$-angereicherten Elektrolyten polarisiert, um so die unter Versuchsbedingungen zu erhaltende Konzentration an ^{18}O des Elektrolyten zu ermitteln (Gruppe V).

Die Elektroden wurden sodann in die Knudsenzelle des Massenspektrometers gebracht und eine Analyse der Sauerstoffdeckschicht in der oben beschriebenen Weise durchgeführt.

Die Tabelle 2 gibt die Meßergebnisse wieder, wie sie mit der oben beschriebenen Meßmethode erhalten wurden. Um die Meßergebnisse übersichtlicher zu gestalten, wurden die Messungen in 5 (schon erwähnte) Gruppen unterteilt, die sich durch grundsätzlich unterschiedliche Behandlung der Elektroden unterscheiden.

In den Gruppen I und V sind die Meßwerte zusammengefaßt worden, die als Standardwerte für die ^{18}O-Konzentration der Elektrodendeckschicht bzw. des Elektrolyten betrachtet werden können. Dabei ergibt sich für die ^{18}O-Konzentration der Oxidschicht nach der Vorelektrolyse ein Mittelwert von 0,27 %, während der markierte Elektrolyt eine ^{18}O-Konzentration von 19,9 % aufweist, wie sich mit Hilfe der Gleichung (18) aus der $^{34}O_2$-Konzentration errechnen läßt.

In der Gruppe II sind Elektroden zusammengefaßt worden, die im markierten Elektrolyten 10 Minuten lang ohne Stromfluß gespült worden sind. Als Mittelwert wurde hier 0,31 % ^{18}O erhalten. Der Wert liegt geringfügig über dem Mittelwert aus der Gruppe I. Bei der Interpretation ist jedoch der relativ große Meßfehler zu berücksichtigen.

In der Gruppe III sind Elektroden zusammengefaßt worden, die anschließend an die Vorpolarisation in einem mit $H_2{}^{18}O$ angereicherten Elektrolyten polarisiert worden sind. Der ^{18}O-Gehalt ist deutlich höher als bei den Messungen der Gruppen I und II. Der Mittelwert dieser Messungen liegt bei 0,86 % und ist damit mehr als das doppelte höher als der Standard-

wert der Gruppe I. Die Messungen beweisen eindeutig, daß der Oxidsauerstoff an dem Abscheidungsmechanismus teilgenommen hat.

Polarisiert man die Elektroden der Gruppe III nun noch einmal in einem gleichen Elektrolyten wie dem, der bei der Vorelektrolyse benutzt worden ist, so sollte der im markierten Elektrolyten "ausgetauschte" Sauerstoff wieder rückausgetauscht werden.

Wie die Meßergebnisse (Gruppe IV) jedoch zeigen, sind die Werte ähnlich hoch wie die der Gruppe III, womit ein Rückaustausch nur in geringem Umfang nachweisbar scheint. Der Mittelwert aller Messungen der Gruppe IV beträgt 0,76 %.

4.3. In situ - Beobachtungen bei der O_2-Entwicklung an Platinelektroden

Beobachtet man während der anodischen Polarisierung von Platinelektroden die Blasenbildung, so fällt sofort auf, daß die Blasen anscheinend nur an einem kleinen Teil der Oberfläche gebildet werden, während große Flächen von Sauerstoffblasen völlig frei bleiben.

Um dieses genauer zu untersuchen, wurden Platinelektroden während der anodischen Polarisierung eingehend beobachtet und in kurzen Abständen fotografiert. Die anschließend beschriebenen Beobachtungen wurden bei platinierten Platinelektroden ebenso gemacht wie bei glatten Elektroden.

Im folgenden sollen hauptsächlich qualitative Aussagen gemacht werden. Einige Messungen und Abschätzungen sollen die Folgerungen aus den Beobachtungen untermauern.

1. Die Blasenbildung erfolgt nur an ganz bestimmten Stellen der Elektrodenoberfläche. Dabei hängt die Anzahl der Orte, an denen Blasen entstehen, vom Strom ab (höherer Strom - mehr Blasenzentren).
2. An Stellen, die in ihrer Oberflächenstruktur sehr gestört scheinen (frische Kratzer), tritt in erhöhtem Maße Blasenbildung auf.

Tabelle 2

	Mess.	Vorpolarisation nat. H_2O t min	i $\mu A/cm^2$	Q mC/cm^2	Polarisation $H_2{}^{18}O$ t min	i $\mu A/cm^2$	Q mC/cm^2	Polarisation nat. H_2O t min	i_2 $\mu A/cm^2$	Q mC/cm^2	Verhältnis $^{34}O_2/O_2$ %	Beteiligung der Sauerstoffdeckschicht %
	1										.54	
	2										.57	
	3	nur Vorpolarisation									.70	
I	4	in nat. H_2O									.52	
	5										.43	
	6										.48	.54
	7										.59	±15%
	8										.64	
	9										.44	
	10										.50	
	1	60	138	496	10	0	0				.44	
	2	1000	137	8220	10	0	0				.73	
II	3	1000	135	8100	10	0	0				.61	
	4	1000	121	7260	10	0	0				.61	
	5	1000	127	7620	10	0	0				.71	
	1	45	4	11	4.5	4	1.1				1.33	2.0
	2	687	5	217	10	5	3.2				1.04	1.3
	3	762	118	5378	10	118	71				4.16	9.3
	4	234	107	1504	10	107	64				1.81	3.2
	5	206	18	219	10	18	11				1.19	1.7
	6	1135	124	8465	10	124	74				1.50	2.4
	7	60	199	716	10	199	119				2.06	3.9
	8	60	129	465	10	129	77				4.06	9.1
III	9	60	119	427	1	119	7.1				1.77	3.1
	10	60	119	427	5	119	36				3.55	7.7
	11	60	124	445	20	124	148				3.33	7.2
	12	1000	121	7260	1.7	12	1.2				1.21	1.7
	13	1000	139	8340	1.7	14	1.4				.85	.8
	14	1000	135	8100	1.7	14	1.4				1.12	1.5
	15	1000	151	9060	1.7	15	1.5				1.16	1.6

	16	1000	207	12.4C	1.7	21	2.1				1.44	2.3
	17	1100	210	13.9C	10	21	13				1.89	3.4
	18	1000	231	13.9C	1.7	23	2.3				2.13	4.1
	19	1100	176	11.6C	10	18	11				2.35	4.6
	20	1000	182	10.9C	.1	18	.1				.85	.8
	21	1080	364	23.6C	1.7	36	3.6				.84	.8
	22	1000	188	11.3C	2x1.7	19	3.8				1.81	3.2
	23	1000	235	14.1C	.1	24	.2				.97	1.1
	24	1000	198	11.9C	.2	20	.2				.92	1.0
	25	1000	289	17.3C	1.7	29	2.9				.78	0.6
	26	1000	278	16.7C	.05	28	.1				.77	0.6
	27	1000	268	16.1C	.02	27	.03				.97	1.1
	1	218	118	1539	10	118	71	10	118	71	3.03	6.4
	2	218	111	1453	10	111	67	10	111	67	1.28	1.9
	3	206	17	215	10	17	10	10	17	10	.40	-
	4	1051	167	19.5C	10	167	100	10	167	100	.92	1.0
	5	60	188	677	10	188	113	10	188	113	1.57	2.6
IV	6	60	138	496	10	138	83	10	138	83	1.19	1.7
	7	60	127	457	1	127	8	10	127	76	1.62	2.7
	8	60	124	446	5	124	37	10	124	74	3.49	7.6
	9	60	138	496	20	138	166	10	138	83	7.27	17.6
	10	1000	345	20.7C	1.7	35	3.5	1.7	35	3.5	1.96	3.6
	11	1100	240	15.8C	10	24	14	1.7	24	2.4	1.50	2.4
	12	1000	148	8.9C	1.7	15	1.5	10	15	8.9	.84	.8
	13	1080	219	14.2C	1.7	22	2.2	10	22	13	.77	.6
	1										36.4	
	2										33.2	
	3				nur Polarisation						34.7	
	4				in $H_2{}^{18}O$						31.4	33.2
V	5										31.2	±5%
	6										31.4	
	7										34.3	

Der Fehler der Einzelmessung beträgt etwa ± 5 % bzw. ± .08 (für kleine Konzentrationen)

3. Die auf einer Elektrode bei einem bestimmten Strom wachsenden Blasen wachsen mit sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit, unabhängig davon, ob sie unmittelbar benachbart sind oder ob sie alleine wachsen, d. h. innerhalb eines größeren Umkreises keine anderen Blasenzentren liegen.
4. Die Blasenwachstumsgeschwindigkeit an einer bestimmten Stelle ist abhängig vom Strom, und zwar konnte beobachtet werden, daß bei einem 5fach höheren Strom die Wachstumsgeschwindigkeit (Volumen der Blase) bei verschiedenen Blasenzentren etwa zwischen dem 1,5 bis 80fachen variiert.
5. Auch nach dem Abschalten des Stromes wachsen die Blasen eine gewisse Zeit weiter.
6. Ein Vergleich der anodischen Sauerstoffentwicklung mit der kathodischen Wasserstoffentwicklung an der gleichen Elektrode zeigt, daß Sauerstoff hauptsächlich an den Kanten der Elektrode abgeschieden wird, auf der mechanisch polierten Oberfläche sich jedoch nur an ganz wenigen Stellen Blasen bilden. Dagegen wird Wasserstoff über die gesamten Oberfläche statistisch verteilt abgeschieden (Abb. 9 bis 11).

   Die Stromdichte betrug bei den drei Aufnahmen 7,1 bzw. 14,2 mA/cm^2. Die Elektrode war in PVC eingebettet und hatte einen Durchmesser von 6 mm. Die Aufnahmen wurden jeweils 60 sec nach Beginn der Polarisation aufgenommen. Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, wurden die Aufnahmen 10 (H_2) und 11 (O_2) ausgewählt, bei denen jeweils gleiche Mengen Gas in der Zeiteinheit entwickelt wurden.
7. Aus der Wachstumsgeschwindigkeit der Blasen läßt sich abschätzen, daß an den Stellen, wo Gasentwicklung sichtbar wurde, eine im Vergleich zur übrigen Elektrodenoberfläche sehr hohe Stromstärke herrschte.

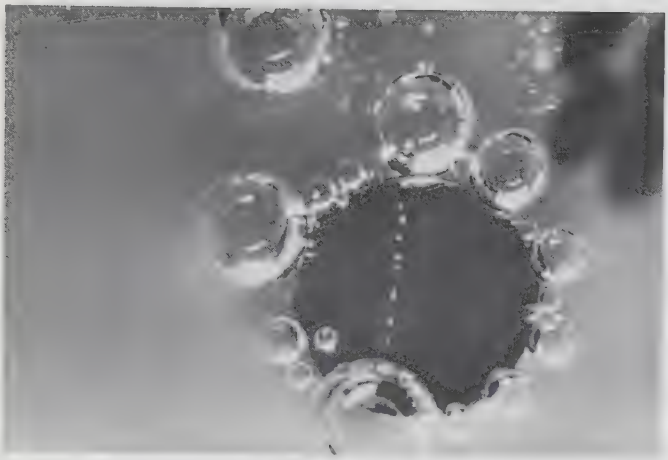

Abb. 9: O_2-Entwicklung an einer mechanisch polierten Platinelektrode. F = 0,28 cm^2, i = 7,1 mA/cm^2, nach t = 60 sec.

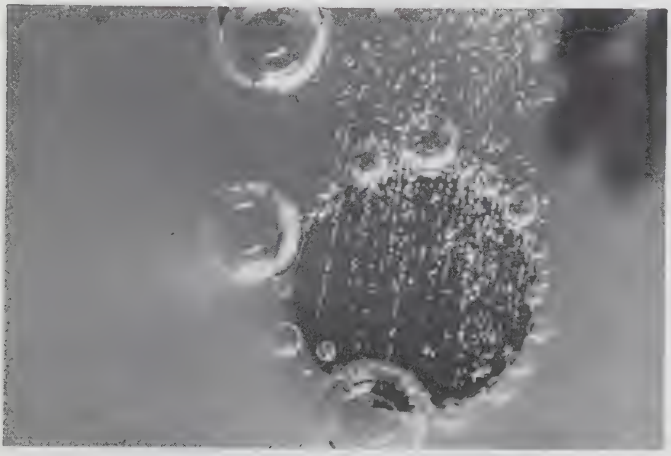

Abb. 10: H_2-Entwicklung an einer mechanisch polierten Platinelektrode. Daten wie bei Abb. 9.

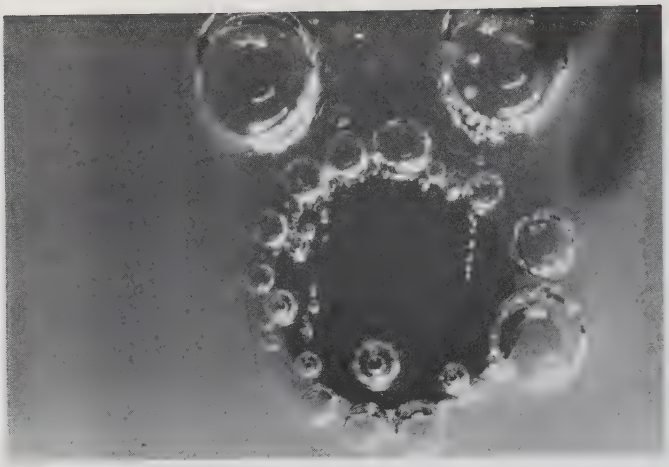

Abb. 11: O_2-Entwicklung an einer mechanisch polierten Platinelektrode. F = 0,28 cm^2, i = 14,2 mA/cm^2, nach t = 60 sec.

Die Abbildung 12 zeigt die Abscheidung von Sauerstoff an einer glatten Platinelektrode mit einer geometrischen Oberfläche von ca. 0,8 cm^2 (eine Seite) nach einer Polarisierung von 90 sec mit 1 mA, entsprechend einer Stromdichte von 0,6 mA/cm^2 geometrische Oberfläche. Die gleiche Elektrode nach 180 sec zeigt die Abb. 13. Wie bei den vorigen Aufnahmen sieht man, daß die Blasenbildung nur an wenigen immer wieder gleichen Stellen stattfindet.

Abb. 14 und 15 zeigen die gleichen Elektroden nach einer Stromerhöhung auf 5 mA, entsprechend 3,1 mA/cm^2, nach 25 sec und 120 sec. Es sind ungefähr doppelt so viele Blasenzentren auszumachen. Obwohl vor der Stromerhöhung der Strom unterbrochen worden ist, wachsen hier an den gleichen Stellen wie bei den vorigen Aufnahmen (Abb. 12 und 13) auch wieder Blasen.

Auf allen Bildern ist deutlich zu erkennen, daß es große Bereiche gibt, wo kein Blasenwachstum stattfindet.

Aus den Beobachtungen ergibt sich folgende Frage:

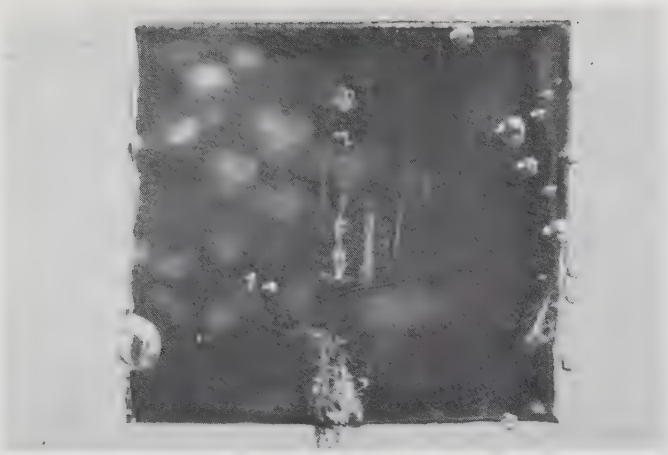

Abb. 12 - 15: Sauerstoffentwicklung an einer glatten Platinelektrode (mechanisch zerkratzt). Geometrische Oberfläche F = 1,6 cm^2

Abb. 12 i = 0,6 mA/cm^2, nach t = 90 sec

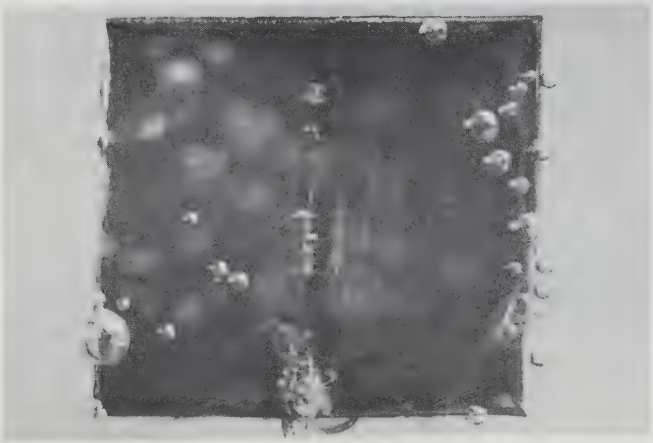

Abb. 13 t = 180 sec

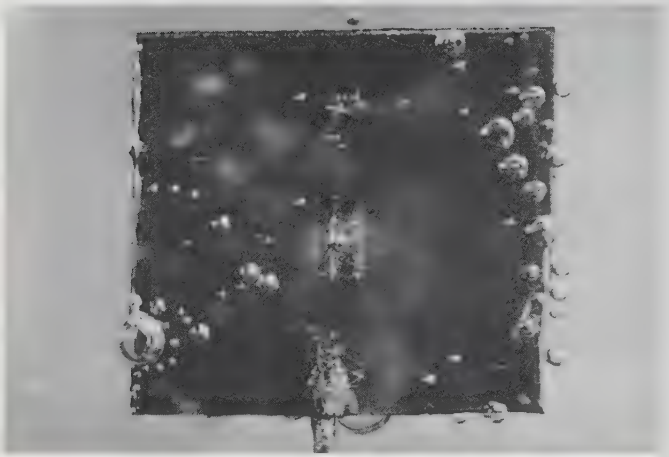

Abb. 14: i = 3,1 mA/cm^2, t = 25 sec

Abb. 15 t = 120 sec

a) Findet die elektrochemische Sauerstoffentwicklung nur oder hauptsächlich an den Blasenzentren statt, oder
b) ist sie über die gesamte Elektrodenoberfläche gleichmäßig verteilt. Erfolgt der Transport von molekularem Sauerstoff also nur zu Stellen, wo die Blasenbildung besonders begünstigt ist?

Einige der oben beschriebenen Beobachtungen sprechen dafür, daß die elektrochemische Sauerstoffentwicklung zumindest überwiegend an sog. aktiven Zentren stattfindet.

So wäre es unverständlich, daß Blasen in einer sonst an Blasen freien Umgebung nicht schneller wachsen, als Blasen in deren unmittelbarer Nähe noch andere Blasen entstehen, wenn das Wachstum der Blasen hauptsächlich durch Herandiffusion von gelöstem Sauerstoff abhängen sollte.

Vor allen Dingen ist es unwahrscheinlich, daß beispielsweise bei einem Strom von ca. 3 mA/cm^2 geometrische Oberfläche, eine Fläche von mehr als 3 mm Durchmesser völlig frei von Blasen bleibt, wenn man annimmt, daß die Sauerstoffentwicklung gleichmäßig über die gesamte Oberfläche verteilt stattfindet.

Nimmt man an, daß der O_2-Transport in dem Elektrolyten durch Diffusion erfolgt, dann zeigt eine einfache Rechnung, daß innerhalb von kurzer Zeit der Elektrolyt unmittelbar vor der Elektrode so mit Sauerstoff übersättigt sein müßte, daß Blasenbildung unter allen Umständen auftreten müßte.

Der Diffusionskoeffizient von O_2 in wäßriger Lösung beträgt bei 25°C $D = 2{,}6 \times 10^{-5}$ cm^2·sec.$^{-1}$ [35], die Löslichkeit von O_2 in Wasser bei Zimmertemperatur 6 ml O_2/l H_2O.

Wie sich aus

$$\bar{x}^2 = 2\,Dt, \qquad (27)$$

mit $\bar{x}^2$ als dem mittleren Verschiebungsquadrat und t der Zeit in sec, überschlagsmäßig errechnet, ist der Sauerstoff innerhalb von ca. 200 sec. um 1 mm von der Elektrodenoberfläche wegdiffundiert.

In dieser Zeit sind aber schon pro cm^2 3 x 200 mC $\hat{=}$ 0.035 ml O_2-Gas (mit 17,2 C/ml O_2) entwickelt worden, daß sich nun in einer Schicht von 1 cm^2 x 0,1 cm = 0,1 cm^3 befindet. Das ent-

spricht einer Konzentration von 350 ml O_2-Gas pro 1 Elektrolyt. Der Sauerstoffpartialdruck unmittelbar vor der Elektrode beträgt somit ungefähr 60 Atm.
Bei höheren Stromdichten, wo qualitativ die gleichen Beobachtungen gemacht wurden, läßt sich theoretisch noch eine wesentlich höhere Übersättigung ermitteln.

Auch wenn diese Berechnungen nur eine grobe Abschätzung bedeuten, so läßt sich doch sagen, daß eine relativ große Übersättigung, wie sie bei gleichmäßiger Sauerstoffentwicklung auf der gesamten Oberfläche zu erwarten wäre, eine ebenfalls relativ gleichmäßige Verteilung der Sauerstoffentwicklung über die gesamte Elektrodenoberfläche zur Folge haben müßte, wie es die Abb. 10 für die Entwicklung von H_2-Gas zeigt.

Die Überlegungen zeigen, daß damit gerechnet werden muß, daß die Sauerstoffentwicklung nicht gleichmäßig über die gesamte Elektrodenoberfläche erfolgt, jedoch ist wenigstens zu einem geringen Teil auch eine Herandiffusion von gelöstem Sauerstoff nicht auszuschließen, wie vor allem aus Punkt 5 zu entnehmen ist.

5. DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE

Mit Hilfe von markiertem Sauerstoff ist versucht worden, die Beteiligung des Sauerstoffs der Elektrodendeckschicht am Mechanismus der Sauerstoffentwicklung zu untersuchen.

Zuerst einmal kann aufgrund der erhaltenen Meßergebnisse eindeutig gesagt werden, daß eine Beteiligung der Sauerstoffdeckschicht am Mechanismus stattfindet, wie es auch schon von Veselovskii und Mitarbeitern[27-29] gefunden worden ist.

Allen Arbeiten gemeinsam ist, daß nur ein geringer Teil des auf die Platinelektrode aufgebrachten markierten Sauerstoffs im entwickelten Gas wiedergefunden worden ist, ohne daß dafür bisher eine befriedigende Erklärung gegeben werden konnte.

Bei den oben beschriebenen Versuchen ist ebenfalls nur ein geringer Teil des auf die Platinelektrode aufgebrachten markierten Sauerstoffs in den analysierten gasförmigen Proben gefunden worden.

Da bei den vorliegenden Untersuchungen außerdem festgestellt werden konnte, daß die Elektrodenoberfläche bei der Sauerstoffentwicklung offensichtlich ebenfalls nur einen kleinen Teil ihres ursprünglich vorhandenen Oxidsauerstoffs gegen Sauerstoff aus dem Elektrolyten ausgetauscht hatte, muß hieraus gefolgert werden, daß der Mechanismus der Sauerstoffentwicklung zumindest teilweise unter Beteiligung des Sauerstoffs der Deckschicht vor sich geht.

Prozentual läßt sich der Anteil der beteiligten Deckschicht direkt aus den Untersuchungsergebnissen der Gruppe III bzw. der Abb. 16 entnehmen. In der letzten Spalte der Tabelle 2 ist aus dem Verhältnis $^{34}O_2/O_2$ unter Berücksichtigung des Untergrundes und der mit der gleichen Methode gemessenen Werte für die ^{18}O-Konzentrationen der verwendeten Elektrolyte die prozentuale Beteiligung der Elektrodenoberfläche an der Sauerstoffentwicklung mit Hilfe der Gleichung (18) ausgerechnet worden. Die erhaltenen Werte reichen von 0,6 bis 9,3 % Deckschichtbeteiligung.

Durch die an anderer Stelle beschriebenen Messungen mit galvanostatischen Ladekurven unter Versuchsbedingungen, konnte sichergestellt werden, daß die erhaltenen Meßergebnisse nicht durch weiteren Schichtaufbau während der Polarisierung in markiertem Elektrolyten vorgetäuscht wurden. Hiergegen sprechen auch die Untersuchungen, bei denen der markierte Oxidsauerstoff im entwickelten Sauerstoffgas wiedergefunden worden ist.

Der Einfluß der Vorpolarisation auf die Beteiligung der Deckschicht scheint bei den vorliegenden Messungen zwar gering zu sein, doch ist er auch nicht ganz auszuschließen, wie aus Abb. 16 hervorgeht, bei der die Meßergebnisse der mit nur 60 Minuten Vorpolarisation behandelten Elektroden gegenüber den anderen Meßergebnissen der Gruppe III besonders hervorgehoben worden sind. Der Sauerstoffaustausch der Oxidschicht ist hier im Vergleich zu den übrigen Messungen besonders hoch.

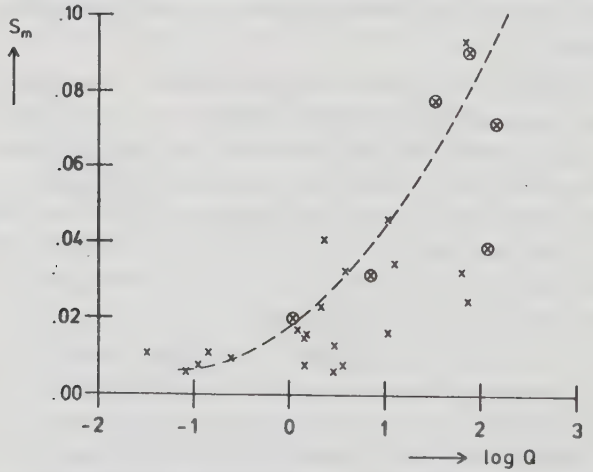

Abb. 16: Sauerstoffaustausch der Oxdischicht (S_m) in Abhängigkeit von der entwickelten Menge O_2 ($Q(mC/cm^2)$ = äquivalente Ladungsmenge). Alle Meßwerte der Gruppe III, Tab. 2. Eingekreiste Werte bezeichnen die Meßwerte der nur 60 min. vorpolarisierten Elektroden. Vorpolarisation der anderen Meßwerte > 3 h.

Ein Einfluß der Stromdichte bei der O_2-Entwicklung auf den Sauerstoffaustausch der Oxidschicht bei konstanter Polarisierungszeit wie er aus der Abb. 17 abgelesen werden kann, läßt sich durch andere Messungen nicht ausreichend unterstützen, obwohl er, wie die fotografischen Aufnahmen zeigen, deutlich erkennbar sein sollte. Jedoch ist anzumerken, daß diese Aufnahmen bei wesentlich höheren Stromdichten der Elektrodenpolarisation gemacht worden sind.

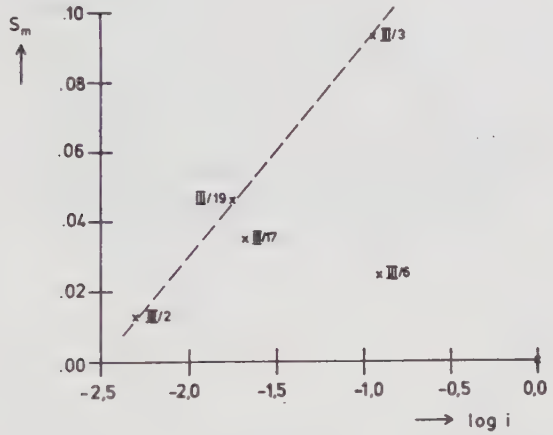

Abb. 17: Einfluß der Stromdichte i (mA/cm^2) auf den Sauerstoffaustausch der Oxidschicht während der Polarisation im markierten Elektrolyten, t = konst.

Eindeutig ist jedoch ein Einfluß der bei der O_2-Abscheidung geflossenen Ladung Q, wie es die Abb. 18 für Elektroden, die mit etwa gleicher Stromdichte polarisiert worden sind, zeigt, und durch eine Auftragung aller Meßergebnisse der Gruppe III in Abb. 16 bzw. 19 bestätigt werden kann, auch wenn die Meßergebnisse wegen zum Teil recht unterschiedlicher Bedingungen bei der Vorpolarisation und bei der Sauerstoffentwicklung, nicht so unmittelbar miteinander verglichen werden können, wie die in der Abb. 18. In Abb. 18 ist auch ein Meßwert der Gruppe IV aufgenommen worden, da, wie später gezeigt wird, ein Rückaustausch der markierten Atome nahezu vernachlässigt werden kann.

Die Teilnahme der Oxidschicht an dem Reaktionsmechanismus läßt sich, wenn man verschiedene Einschränkungen zuläßt, die aus dem vorher gesagten hervorgehen, durch eine lineare Abhängigkeit beschreiben (s. Abb. 19). Für theoretische Betrachtungen läßt sich diese Abhängigkeit von der Ladung jedoch nicht genau genug beschreiben, da die Streuung der Meßpunkte zu groß ist.

Gleiches gilt für die Zeitabhängigkeit des Sauerstoffaustauschs, wie sie in Abb. 20 dargestellt worden ist. Auch hier sind trotz unterschiedlicher Behandlungen alle Messungen der Gruppe III innerhalb einer Abbildung versuchsweise durch eine Gerade dargestellt worden. Als Ergebnis erhalten wir einen Hinweis darauf, daß wahrscheinlich mit einer von der Stromdichte unabhängigen Zeitabhängigkeit des Sauerstoffaustauschs zu rechnen ist, wie man es erwarten würde, wenn langsame Platzwechselreaktionen bei den Vorgängen eine Rolle spielen.

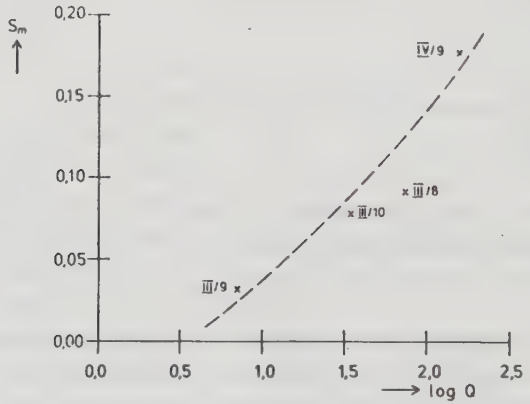

Abb. 18: Einfluß der bei der Polarisierung im markierten Elektrolyten verbrauchten Ladung Q (mC/cm^2) auf den Sauerstoffaustausch der Oxidschicht, bei etwa konst. Stromdichte i.

In keinem Falle konnte nachgewiesen werden, daß die Oxidschicht in ihrer Gesamtheit an der Sauerstoffentwicklung beteiligt ist. Die größte Beteiligung lag bei knapp 10 % und

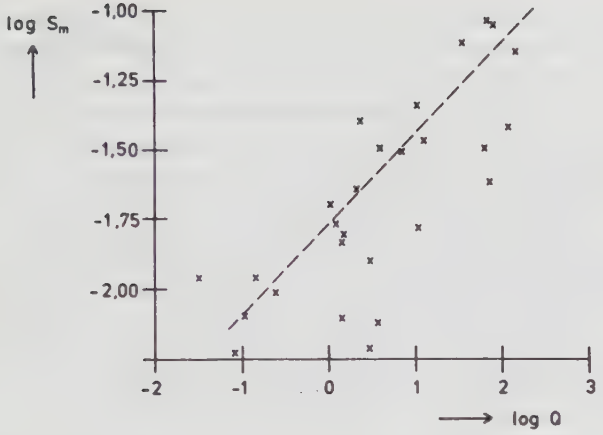

Abb. 19: Einfluß der Polarisierungsladung Q (mC/cm^2) auf den Sauerstoffaustausch der Oxidschicht. Alle Meßwerte der Gruppe III, Tab. 2.

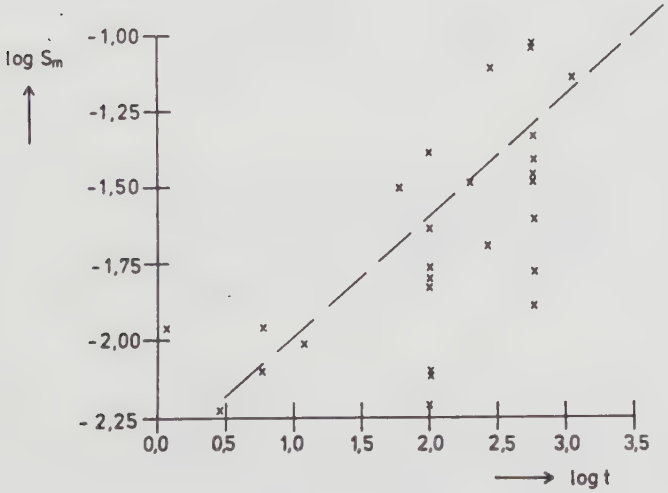

Abb. 2o: Zeitabhängigkeit des Sauerstoffaustausches. Alle Meßwerte der Gruppe III, Tab. 2.

scheint daher die Aussage zu rechtfertigen, daß offensichtlich nicht alle Sauerstoffatome der Deckschicht gleichwertig sind. Vielmehr scheint es besonders locker gebundene O-Atome zu geben, an denen allein die Sauerstoffentwicklung stattfindet, wie später noch ausführlich gezeigt werden wird.

Aus den Meßergebnissen läßt sich allerdings auch nicht der Schluß ziehen, daß die gesamte obere Monoschicht an dem Abscheidungsvorgang beteiligt ist. Berücksichtigt man den Bedeckungsgrad der Elektroden, der bei allen Messungen zwischen etwa 1,9 und 2,9 lag, und nimmt man an, daß nur die oberste Oxidschicht an der Sauerstoffentwicklung teilnimmt, so ergibt sich für diese eine Beteiligung zwischen 4 und etwa 40 %, wenn man bei den verschiedenen Messungen den Bedeckungsgrad aus der Abb. 4 entnimmt und die Deckschichtbeteiligung mit diesem multipliziert, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß 2 Monoschichten PtO den Bedeckungsgrad $\theta = 1$ ergeben.

Ein bloßer Austausch der Sauerstoffatome der Deckschicht mit denen des Elektrolyten findet nicht oder kaum statt, wie die Meßergebnisse der Gruppe II deutlich zeigen. In Abb. 21 ist

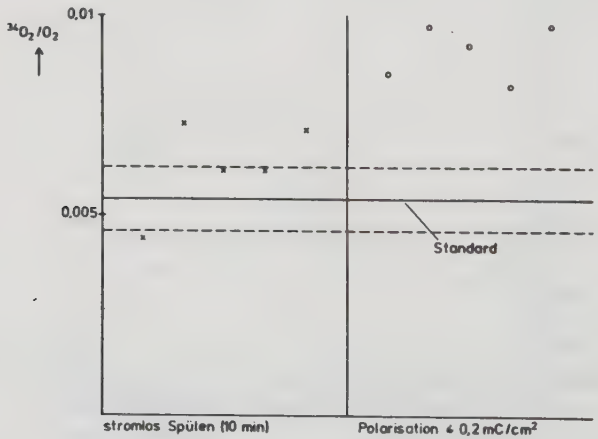

Abb. 21: $^{34}O_2$-Gehalt, Vergleich: Standard mit Fehlergrenze, in markiertem Elektrolyten gespülte Elektroden (Kreuze, $^{34}O_2$-Gehalt der Deckschicht), sehr kurze Zeit polarisierte Elektroden (Kreise, $t \leq 12$ sec, $Q \leq 0{,}2$ mC/cm^2)

der Mittelwert der nur im natürlichen H_2O behandelten Elektroden (Standard, Gruppe I) mit Fehlergrenze eingezeichnet. Die Kreuze bezeichnen die erhaltenen Meßergebnisse für Elektroden, die 10 min. stromlos in mit angereichertem $H_2{}^{18}O$ hergestellten Elektrolyten gespült worden sind (Gruppe II). Die Kreise gehören zu Meßpunkten, bei denen während der Polarisation in $H_2{}^{18}O$ nur eine sehr geringe Ladung ($\hat{=}$ 0,2 mC/cm^2, t $\hat{=}$ 12 sec) abgegeben worden ist. Wie die Darstellung zeigt, findet selbst bei sehr kurzen Zeiten und niedrigen Strömen schon ein merklicher Sauerstoffaustausch der Oxidschicht statt, während selbst bei 10-minütigem stromlosen Spülen noch keine deutliche Veränderung der Deckschicht zu beobachten ist.

Der geringfügig höhere $^{34}O_2$-Anteil der Gruppe II gegenüber der Gruppe I weist zwar darauf hin, daß auch beim bloßen Spülen ein geringer O-Austausch stattfinden könnte, doch liegen die Meßwerte der Gruppe II beinahe noch innerhalb der Fehlergrenze der Meßwerte der Gruppe I.

Es läßt sich zeigen, daß auch bei den Messungen an einer markierten Deckschicht (Abschnitt 4.1.), bei denen der entwickelte Sauerstoff untersucht worden ist, ebenfalls nur ein geringer Teil der Oxidschicht an der Sauerstoffentwicklung beteiligt war.

Die Elektrode I (Tabelle 1) hatte eine wahre Oberfläche von ca. 2000 cm^2, der Bedeckungsgrad nach der Polarisation in markiertem Elektrolyten betrug 2. Um die ganze Elektrodenoberfläche mit einer Sauerstoffdeckschicht bis zum Bedeckungsgrad 2 zu belegen, wurden dann 1,7 C verbraucht, das entspricht etwa der Menge von 0,1 ml O_2 NTP.

Während der ersten Fraktion an der Elektrode I wurden ca. 0,02 ml O_2 abgeschieden mit einem $^{34}O_2$-Gehalt von 0,444 %, entsprechend einem ^{18}O-Gehalt von 0,222 %. Berücksichtigt man einen Untergrund von 0,039 % ^{18}O, so ergibt sich ein Überschuß von 0,18 % ^{18}O. Unter der Voraussetzung, daß die ^{18}O-Konzentration der Deckschicht zu Anfang 25 % betrug, ergibt sich ein Gehalt von 0,72 % O-Atome, die von der Deckschicht kommen mußten. Das sind $1{,}5 \times 10^{-4}$ ml O_2 oder 0,15 % des auf der Elektrodendeckschicht ursprünglich vorhandenen.

Berücksichtigt man außerdem noch die drei anderen an dieser Elektrode abgeschiedenen Fraktionen, so ergibt sich insgesamt eine Beteiligung von ungefähr 1 % der sauerstoffhaltigen Deckschicht an der Sauerstoffabscheidung, während der übrige Teil der Elektrodenoberfläche offensichtlich inaktiv bleibt.

Nimmt nur die oberste Monoschicht an dem Mechanismus teil, so bedeutet dies, da θ ungefähr 2 war, daß 4 % der Oberfläche an der Reaktion teilnahmen.

Sowohl die Untersuchung der Elektrodendeckschichten als auch die des entwickelten Sauerstoffgases zeigen, daß nur ein kleiner Teil der Oxidschicht am Mechanismus direkt teilnimmt.

Aus den Ergebnissen muß geschlossen werden, daß entweder die Sauerstoffentwicklung

a) nur an wenigen Stellen der Elektrodenoberfläche (aktive Zentren) stattfindet, der übrige Teil der Deckschicht also nicht beteiligt ist, oder
b) daß die Sauerstoffentwicklung nach zwei verschiedenen Mechanismen parallel abläuft, wobei der eine Teil nur unter Beteiligung der Deckschicht reagiert (Mechanismus B oder C), und der andere Teil ohne Beteiligung der Deckschicht (Mechanismus A).

Aus den Beobachtungen, die an der Elektrode während der Abscheidung molekularen Sauerstoffs gemacht wurden, geht hervor, daß die Stromdichteverteilung auf der Elektrodenoberfläche sehr inhomogen sein muß. Wäre das nicht der Fall, so müßte die Blasenbildung wie bei der Wasserstoffentwicklung statistisch über die Oberfläche verteilt sein. Zusammen mit der Tatsache, daß nur ein kleiner Teil des Oxidsauerstoffs während der Polarisation ausgetauscht wird, ergibt sich, daß eine Reaktion nach Mechanismus A für die Sauerstoffentwicklung an Platinelektroden nicht berücksichtigt zu werden braucht.

Geht man also davon aus, daß für die betrachtete Reaktion nur ein Mechanismus B oder C in Frage kommt, dann bedeutet das auch gleichzeitig, daß während der Gasentwicklung an der Elektrode, der Sauerstoff der aktiven Zentren schon viele

Male ausgetauscht worden sein muß, was bei dem entwickelten Gas zu einer Verdünnung des markierten Anteiles geführt hat.

Zeichnet man die Meßwerte, die sich aus der Tabelle 1 ablesen lassen in die Darstellung der Abb. 1 ein, so ergibt sich ein Bild (s. Abb. 22), das weder mit der Teilnahme der gesamten Oxidschicht, noch mit irgendeinem beliebigen Bruchteil der beteiligten Oxidschicht zur Deckung zu bringen ist, da entsprechende Kurven nur parallel verschoben wären. Versucht man den Meßpunkt 2 in die Kurve B oder C zu verlegen, so ergibt sich für Q/Q_s ein Wert von etwa 135 (abhängig von der betrachteten Kurve), während die übrigen Punkte der Meßkurve nicht mehr auf die theoretische Kurve zu liegen kommen.

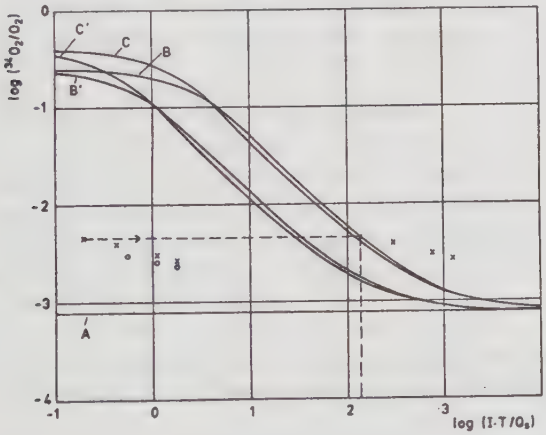

Abb. 22: Abb. 1 mit eingezeichneten Meßwerten (Tab. 1), s. Text.

Q/Q_s bedeutet aber nichts anderes als das Vielfache der Ladung, die bei der Abscheidung der Oxidschicht auf die Elektrode aufgebracht werden mußte und die an der Sauerstoffentwicklung direkt beteiligt ist. Anders ausgedrückt bedeutet dies, daß die an der Elektrodenreaktion beteiligte Deckschicht schon 135mal ausgetauscht worden ist, was wiederum mit dem zuvor berechneten Wert von 0,15 % beteiligte Elektrodenoberfläche, bei einer abgeschiedenen O_2-Menge entsprechend 1/5

Oxidschicht, in guter Übereinstimmung steht.

Aus der Lage des ersten Meßpunktes ergibt sich die Lage der weiteren Punkte dieser Meßreihe. Es zeigt sich, daß nicht mit einem einfachen Oxidschichtmodell, wie es die theoretisch ermittelten Kurven (Abb. 1 bzw. 22) darstellen, gerechnet werden kann (Teilnahme der gesamten Oxidschicht oder nur der obersten Monoschicht).

Offensichtlich nimmt die Oxidschicht, wie oben schon auf andere Weise gezeigt worden ist, nur mit einem Bruchteil einer Monoschicht an der Reaktion teil. Da jedoch in der 2. und den weiteren Fraktionen an der gleichen Elektrode im entwickelten Sauerstoff weiter markierte Anteile der Deckschicht gefunden worden sind, müssen Platzwechselvorgänge innerhalb der Oxidschicht hierbei eine Rolle spielen, wenn man voraussetzt, daß die aktiven Zentren auf der Elektrodenoberfläche nicht wandern.

Dies ist allerdings zu erwarten, denn die anderen Fraktionen an dieser sollten dann keinen solchen Gang aufweisen, wie es die Meßwerte tun, sondern entweder einen etwa ebenso hohen oder vielleicht sogar höheren Anteil an ^{18}O aufweisen, wie die 1. Fraktion, da es unwahrscheinlich ist, daß bei einem Wandern der Zentren, diese in ihrer Ausdehnung völlig erhalten bleiben.

Außerdem zeigten die direkten Beobachtungen, daß auch nach längerer Unterbrechung der Polarisation, die aktiven Zentren sich nicht verschoben haben, also fest lokalisiert waren.

Auch zur Erklärung der Meßergebnisse der Gruppe IV lassen sich Platzwechselreaktionen heranziehen. Bei diesen Messungen ist versucht worden, den einmal ausgetauschten Sauerstoff wieder rückauszutauschen, was möglich sein müßte, wenn die aktiven Zentren nicht wandern und der Sauerstoff dieser Zentren keine Platzwechselvorgänge durchführen kann.

Die Untersuchungen zeigen, daß dies nur in sehr begrenztem Umfang möglich ist. In der Abb. 23 ist jeweils ein Meßwert aus der Gruppe III (Kreuze) und ein dazu passender Wert der Gruppe IV eingezeichnet worden. Bezüglich der Vorpolarisation und der Polarisation im ^{18}O-angereicherten Elektrolyten wurden

diese beiden Elektroden jeweils in nahezu gleicher Weise behandelt. Es können jeweils 2 in der Abb. etwa übereinanderliegende Meßwerte miteinander verglichen werden.

Wie die Darstellung erkennen läßt, wird ein gewisser Rückaustausch registriert, offensichtlich aber reicht die zwischen den einzelnen Elektrodenpolarisationen verstrichene Zeit aus, Platzwechselreaktionen zu ermöglichen. Dadurch kann der Sauerstoff nur in sehr begrenztem Umfang wieder rückausgetauscht werden.

Diese Platzwechselvorgänge sind offenbar sehr langsam, denn zwischen den hier besprochenen Elektrodenpolarisationen lagen Pausenzeiten zwischen etwa 15 und 60 Minuten, die es einer-

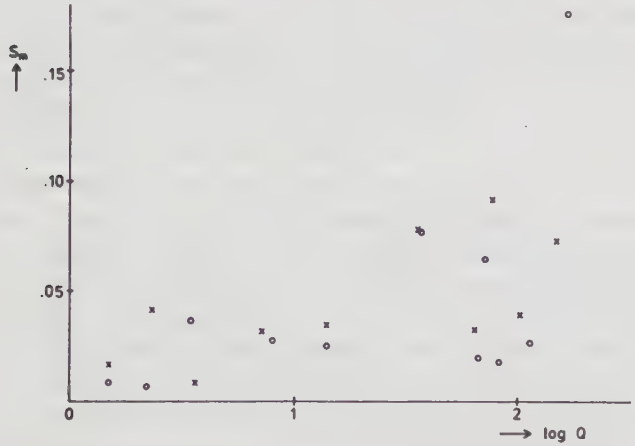

Abb. 23: Vergleich von Elektroden, die im markierten Elektrolyten polarisiert worden sind (x), mit Elektroden, bei denen versucht worden ist, den ausgetauschten Sauerstoff wieder rückauszutauschen (o).

seits ermöglichten, daß der markierte Sauerstoff von den aktiven Zentren größtenteils wegdiffundierte, andererseits waren die Zeiten aber auch so kurz, daß sie einen vollständigen Austausch verhinderten.

Auf die gleiche Weise lassen sich einige andere Meßwerte deuten. So wurde der Meßwert III/22 (3,2 % Austausch) an

einer Elektrode gemessen, die nach der ersten Polarisation in markiertem Elektrolyten gewaschen und getrocknet und dann einer weiteren Polarisation im gleichen Elektrolyten unterworfen wurde. Der ^{18}O-Anteil ist gegenüber anderen vergleichbaren Messungen (z. B.: III/12 - 16: 0,8 - 2,3 % Austausch) deutlich höher, da der zuerst ausgetauschte ^{18}O die Möglichkeit hatte, durch Oberflächendiffusion sich von den aktiven Zentren zu entfernen.

Der sehr hohe Wert IV/9 (17,6 % Austausch) läßt sich dadurch erklären, daß während der im Vergleich zu den anderen Proben verhältnismäßig langen Polarisationszeit im $H_2{}^{18}O$-angereicherten Elektrolyten ein Teil des auf der Elektrodenoberfläche ausgetauschten markierten Sauerstoffs in die Oxidschicht hineindiffundiert ist, wodurch weiterer nicht markierter Oxidsauerstoff ausgetauscht und so ein zu hoher Anteil an aktiven Zentren vorgetäuscht worden ist. Der entsprechende Wert der Gruppe III (III/11 : 7,2 %) zeigt allerdings keinen so hohen Austausch an.

Der noch von Rozenthal und Veselovskii[27] für möglich gehaltene Reaktionsweg, daß erst der Sauerstoff der Oxidschicht gegen den Elektrolyt-Sauerstoff ausgetauscht und dieser dann an der Elektrodenoberfläche abgeschieden werden könnte, scheidet nach den vorliegenden Untersuchungen aus, da entweder die Oberfläche zu einem weitaus größeren Anteil während der Polarisation ihren Sauerstoff hätte austauschen müssen, oder aber der im entwickelten Gas wiedergefundene Oxidschichtsauerstoffanteil noch wesentlich geringer sein müßte.

Auch lassen die erhaltenen Meßergebnisse nicht den Schluß zu, daß an der Sauerstoffentwicklung eine besonders aktive, weil labile Platinoxidform in der Größenordnung einer Monoschicht beteiligt ist. Diese sollte dann über die ganze Elektrodenoberfläche gleichmäßig verteilt sein und nicht, wie aus den Aufnahmen Abb. 9, 11, 12-15 hervorgeht, nur an wenigen Stellen der Oxidoberfläche zu Tage treten.

Unter zugrunde legen der bei den beschriebenen Untersuchungen erhaltenen Meßergebnisse läßt sich folgendes Modell für die Entwicklung von molekularem Sauerstoff an Platinelektroden

entwickeln.
Bei der anodischen Polarisierung einer platinierten Platinelektrode in verdünnter Schwefelsäure wird, wie in der Einleitung schon dargestellt wurde, oberhalb von ca. 0,8 V die Elektrode während eines nahezu linearen Potentialanstiegs mit einer sauerstoffhaltigen Schicht bedeckt, deren Größe bei ca. 1,3 - 1,4 V einer Monoschicht entspricht[15,16,32,37,38].

Mit Beginn der sichtbaren Sauerstoffentwicklung ist der Bedekkungsgrad bereits größer als 1, steigt mit zunehmender Polarisation bis zu einem Bedeckungsgrad von ca. $\Theta = 2{,}8$ an und erreicht selbst bei lang andauernder Sauerstoffentwicklung oberhalb von 1,6 V keinen stationären Wert.

Die während der Polarisation anfangs gebildete Sauerstoffchemisorptionsschicht verändert sich im Laufe der Zeit derart, daß Platzwechselreaktionen zwischen Sauerstoff- und Platinatomen stattfinden, der Sauerstoff also in das Platin hineinwandert, und auf diese Art und Weise eine, wie zahlreiche Untersuchungen gezeigt haben, Oxidschicht auf der Elektrodenoberfläche gebildet wird.

Die O_2-Entwicklung findet über die gesamte Elektrodenoberfläche verteilt statt. Die Stromdichteverteilung auf der Oberfläche ist allerdings sehr inhomogen. An nur wenigen Stellen der Elektrodenoberfläche (Ecken, Kanten, Kratzern) wird die Sauerstoffentwicklung sichtbar, da infolge der hohen Stromdichte eine Übersättigung der Lösung mit molekularem Sauerstoff auftritt. Der auf der übrigen Elektrodenoberfläche gebildete molekulare Sauerstoff ist infolge der geringen Stromdichte mengenmäßig so gering, daß keine O_2-Übersättigung auftritt und der entwickelte Sauerstoff durch Diffusion an entfernter liegende Blasen oder an die Elektrolytoberfläche zur Abscheidung gelangt.

An dem Mechanismus sind nur etwa 4 bis 10 % der obersten Oxidschicht beteiligt, wie man aus den Meßergebnissen mit nur sehr kurzen Polarisierungszeiten entnehmen kann.

Der Oxidsauerstoff der Elektroden ist an langsamen Platzwechselreaktionen beteiligt, wodurch bei längeren Polarisierungszeiten ein höherer Sauerstoffaustausch der Oxidschicht meßbar wird.

6. ZUSAMMENFASSUNG

In guter Übereinstimmung mit russischen Arbeiten ist festgestellt worden, daß der Mechanismus der Sauerstoffentwicklung unter direkter Beteiligung der auf der Elektrodenoberfläche vorhandenen Oxidschicht stattfindet. Aufgrund der vorliegenden Meßergebnisse kann nicht entschieden werden, ob die Deckschicht nur mit einem Sauerstoffatom pro abgeschiedenem O_2-Molekül an der Reaktion beteiligt ist, oder mit beiden.

Wegen der inhomogenen Stromdichteverteilung auf der Elektrodenoberfläche findet die Sauerstoffentwicklung überwiegend und sichtbar nur an wenigen besonders aktiven Zentren der Platinoxidoberfläche statt.

Ein Austausch der Sauerstoffatome der Oxidschicht gegen solche des Elektrolyten erfolgt nicht beim stromlosen Spülen der Elektrode in dem Elektrolyten.

Der Sauerstoff der Oxidschicht ist zu langsamen Platzwechselreaktionen befähigt.

7. LITERATURVERZEICHNIS

1. K. J. Vetter, Elektrochemische Kinetik, Springer-Verlag, Berlin, 1961
2. J. P. Hoare, The Electrochemistry of Oxygen, Interscience, 1968
3. L. Young, Anodic Oxide Films, Academic Press, New York, 1961
4. S. Gilman, Electroanalytical Chemistry, Vol. 2 (1967), 111
5. K. J. Vetter, D. Berndt, Z. Elektrochem., 62, 378 (1958)
6. W. Böld, M. W. Breiter, Electrochim. Acta, 5, 145 (1961)
7. J. Giner, Z. Elektrochem., 63, 386 (1959)
8. Laitinen, H. A., C. G. Enke, J. Electrochem. Soc., 107, 773 (1960)
9. Bowden, F. P., Proc. Roy. Soc. (London), A125, 446 (1929)
10. Hoare, J. P., J. Electrochem. Soc., 109, 858 (1962)
11. Schuldiner, S., T. B. Warner, J. Electrochem. Soc., 112, 212 (1965)
12. Warner, T. B., S. Schuldiner, J. Electrochem. Soc., 112, 853 (1965)
13. Giner, J., E. Lange, Naturwiss., 40, 506 (1953)
14. Kalish, T. V., R. Kh. Burshtein, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 81, 1093 (1951), 88, 863 (1953)
15. Vetter, K. J., J. W. Schultze, J. Electroanal. Chem., 34, 131 u. 141, (1972)
16. Mayell, J. S., S. H. Langer, J. Electrochem. Soc., 111, 438 (1964)
17. Anson, F. C., J. J. Lingane, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4901 (1957)
18. Damjanovic, A., A. T. Ward, B. Ulrick, M. O'Jea, J. Electrochem. Soc., 122, 417 (1975)
19. Reddy, A. K. N., M. A. Genshaw, J. O'M. Bockris, J. Chem. Phys., 148, 671 (1968)
20. Visscher, W., Optik, 26, 402 (1967)
21. Kim, S. H., W. Paik, J. O'M. Bockris, Surface Sci., 33, 617 (1972)
22. Johnson, W. C., L. A. Heldt, J. Electrochem. Soc., 121, 34 (1974)
23. Efimov, E. A., N. A. Izgaryshev, Zhur. Fiz. Khim., 30, 1606 (1956)
24. Bockris, J. O'M., J. Chem. Phys., 24, 817 (1956)
25. Riddiford, A. C., Electrochim. Acta, 4, 170 (1961)
26. Krasil'shchikov, A. I., Russian Journal Phys. Chem., 37, 273 (1963)

27. Rosenthal, K. J., V. J. Veselovskii, Dokl. Nauk. USSR, 111, 637 (1956)

28. Khanova, L. A., E. V. Kasatkin, V. I. Veselovskii, Elektrokhimiya, 9, 562 (1973)

29. Khanova, L. A., E. V. Kasatkin, V. I. Veselovskii, Elektrokhimiya, 10, 1098 (1974)

30. Rankama, K., Isotope Geology, Pergamon Press, London 1954

31. Gerischer, H., Z. Elektrochem., 59, 604 (1955)

32. Becker, M., M. Breiter, Z. Elektrochem., 60, 1080 (1956)

33. Breiter, M., H. Kammermaier, C. A. Knorr, Z. Elektroche., 60, 37 (1956)

34. Will, F. G., C. A. Knorr, Z. Elektrochem., 64, 258 (1960)

35. Handbuch zum Massenspektrometer CH5, Varian MAT, Bremen

36. Kolthoff, I. M., C. S. Miller, J. Am. Chem. Soc., 63, 1013 (1941)

37. Biegler, T., R. Woods, J. Electroanal. Chem., 20, 73 (1969)

38. Gilman, S., Electrochim. Acta, 9, 1025 (1964)

39. Schultze, J. W., Ber. Bunsenges., 73, 483 (1969)

40. Hubbard, A. T., Ishikawa, R. M., Schoeffel, J. A., Proc. Symp. Electrocatal., 1974, 258

41. Damjanovic, A., A. T. Ward, M. O'Jea, J. electrochem. Soc. 121, 1186 (1974)

LEBENSLAUF

Am 29. Juni 1940 wurde ich als zweiter Sohn des Ingenieurs Walter Brühl und seiner Ehefrau Editha, geb. Laurisch, in Berlin geboren.

Nach dem Besuch der 5. Grundschule und der Hermann-Ehlers-Schule in Berlin-Steglitz, an der ich im Frühjahr 1959 meine Reifeprüfung ablegte, begann ich im Sommersemester 1959 mit dem Chemiestudium an der Freien Universität Berlin, das ich dort im Oktober 1966 mit dem Diplomexamen abschloß.

Meine Diplom- und Doktorarbeit wurde unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. J. Vetter im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft und am Institut für Physikalische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt. Nach dem Tode von Herrn Prof. Dr. K. J. Vetter im Dezember 1974, wurde die Arbeit unter der weiteren Betreuung von Herrn Prof. Dr. J. W. Schultze zu Ende geführt.

Von 1967 bis zum September 1974 war ich am Institut für Physikalische Chemie der FU Berlin zuerst als Hilfsassistent, später als wissenschaftlicher Assistent im physikalisch-chemischen Praktikum beschäftigt. Von Oktober 1974 bis März 1975 war ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Herrn Prof. Dr. K. J. Vetter angestellt. Seit April 1975 bin ich wissenschaftlicher Angestellter der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) in Berlin-Lichterfelde-West.

B. Ladewig - Dissertationsdruck - 1 Berlin 12 - Pestalozzistraße 106
Tel.: 3128885 - 3138198